高等无机化学

下 册

[英] R. B. 赫斯洛普和K. 琼斯 著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组 译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组 校

人民教育出版社

高等无机化学

下　册

[英] R. B. 赫斯洛普和K. 琼斯　著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工业学院无机化学教研组　译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组　校

人民教育出版社

内 容 简 介

本书是按照 R. B. Heslop 和 K. Jones 二氏（The University of Manchester Intitute of Science and Technology）所著《高等无机化学》（1976）译出的。

全书共 39 章，分上、中、下三册译出，上册（1—9 章）为基础理论部分，中册（10—26 章）为非过渡元素的化学，下册（27—39 章）为过渡元素的化学。本书可供大学理工科有关化学专业学生、研究生以及从事化学教学和科研人员参考。

R. B. Heslop, K. Jones

Inorganic Chemistry

A Guide to Advanced study

Elsevier Scientific Publishing Company

1976

高等无机化学

下 册

［英］R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯 著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组　译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组　校

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

西安新华印刷厂印装

*

开本 850×1168　印张 11.875　字数 280,000

1982 年 4 月第 1 版　1983 年 10 月第 1 次印刷

印数 00,00—13,000

书号 13012·0761　　定价 1.80 元

下册目录

第二十七章　过渡金属

周期表中第 4、5、6 周期的 IIIA 族到 IB 族元素总称过渡金属。它们的原子，或在中性状态，或者在某些常见的氧化态中(对 Cu、Ag、Au 来说)都有未充满的 d 电子层或 f 电子层。

27.1. d 区和 f 区元素

d 区元素或外过渡元素是指 IVA 族至 IB 族元素以及 Sc 和 Y。在它们的中性原子或常见的氧化态(Cu^{II}、Ag^{II}、Au^{III})中都具有未完全充满的 d 电子层，但是它们的 f 电子层或者象第 4 和第 5 周期那样全空，或者象第 6 周期 d 区元素的 4f 电子层那样全充满。

f 区元素是内过渡元素，即第 6 周期的镧系元素和第 7 周期的锕系元素。其中大部分元素在中性原子里或在常见氧化态时，都有未完全充满的 f 电子层。La($5d^16s^2$)和 Lu($4f^{14}5d^16s^2$)例外，但是这两个元素与位于它们中间的各元素非常相似，通常将这 15 种元素放在一起考虑，而锕系元素从 Ac 到 Lr 也是这样。镧系和锕系元素与 IIIA 族元素有某些相似性，因而在第三十章把 Sc 和Y 同镧系元素放在一起论述。

镧系元素彼此间远比 d 区元素间更为相似，后者未充满的 d轨道是靠近原子的外围，因此受到在它们周围的原子或原子团的强烈影响。相反，镧系元素未充满的 f 轨道被 5s 和 5p 电子覆盖，于是完全得到了屏蔽而不受外界的影响，因而镧系元素的化学性质受 f 电子数目的影响小。锕系元素有些类似，但是它们的 5f 轨

道受到外界影响的屏蔽较差，因此锕系元素彼此间的差别稍大。

27.2. 过渡金属在周期表中的位置

考虑到为什么过渡金属出现在周期表中这个位置是很有意义的。图 27.1 表明原子序数为 10、20 和 30 的元素最低轨道的相对能级(图中能级没有按比例)。当核电荷从氖的 +10 增加至钙的 +20 时，轨道的能量降低，但是 4s 轨道的能量和 3d 轨道的能量相比下降得更快，4s 轨道穿透氩原子实($Z_{Ar}=18$)的程度相当大，而 3d 轨道穿透氩原子实的程度极轻微。事实上钙的 4s 能级较 3d 能级低，钙的基态电子构型是 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$。然而 3d 低于 4p，所以 3d 是继 4s 之后填充电子的下一个轨道。当核电荷从钙的 +20 增加到锌的 +30 时，3d 轨道就填满了。3d 电子屏蔽核对 4s 电子的作用更为有效，这是由于 s 和 d 轨道的相对径向几率密度不同所引起的(3.2)。在第二列 d 区元素中这种方式也重复出现，但这里主要包括 5s 和 4d 轨道。在 f 区元素的情况中，57 号

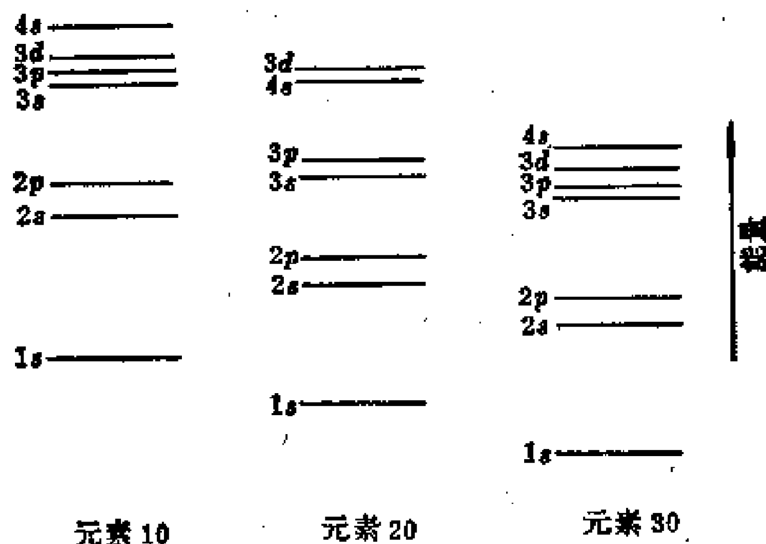


图 27.1. 轨道的能级随核电荷的增加而变化以及电子层填充情况

元素的 4f、5d 和 6s 的能量非常接近，并在 4f 开始填充前，就有一个电子进入 5d 电子层，于是 La 的电子构型是 $5d^16s^2$。在以后的

元素中 4f 较 5d 稳定，正如 3d 轨道开始填充满时，3d 较 4s 稳定一样。

27.3. 金属的物理性质

几乎所有过渡元素都具有典型金属的简单h.c.p.、c.c.p.或b.c.c.晶格结构特征(4.1.7)，并显示典型的金属性质——抗张强度高、延性和展性好、传热性和导电性优良，并有金属光泽。它们的熔点和沸点较高。在任一列 d 区金属中，在 VIA 族金属处熔点上升到最大值，然后又有规则地下降，只有 Mn 和 Tc 具有反常值(图 27.2)。在图 27.3 中描述了一些d区金属的沸点和气化焓的关系。很清楚，这些数值近似线性关系。因为气化焓是决定金属标准电极电位的重要因素(8.2)，沸点最高的金属往往成为贵金属。

过渡金属能形成许多合金，其中最有名的是铁合金，它们组成多种钢(36.3.1)。过渡金属同非过渡金属的合金在工业上也极为重要，例如黄铜(铜/锌)和青铜(铜/锡)。

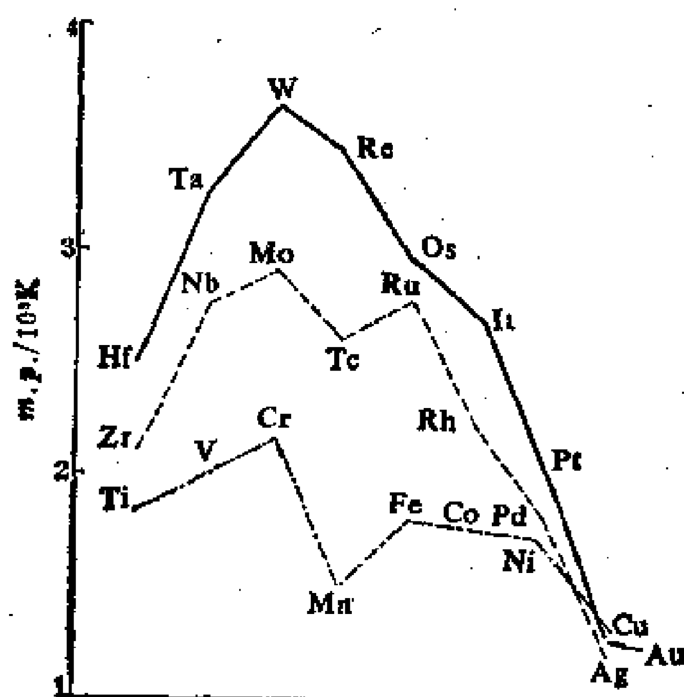


图 27.2. d 区金属的熔点

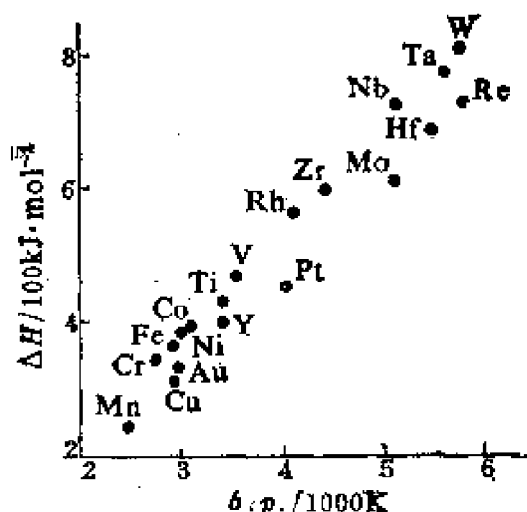


图 27.3. 一些过渡金属的气化焓和沸点间的关系

27.4. 金属的化学性质

大部分过渡金属能溶于酸。对于镧系而言，E^0，Ln^{3+}/Ln 值约为－2.3V，镧系元素差不多同样活泼。第一列 d 区元素除铜外，都能溶于非氧化性酸。仅 IB 族金属和铂系金属(37.1)显贵金属性质。

许多过渡金属化合物的一种特征是具有未成对 d 电子，因而它们大多数是顺磁性的。一个电子从一个 d 轨道激发到另一轨道，通常需要吸收相当于在可见光谱中的一个能量子，因此许多过渡金属的化合物是有颜色的，但并不全是这样，因为按量子力学的观点，d-d 跃迁是被禁阻的(6.4)。

27.5. 在离子化合物中的可变氧化态

过渡金属的最重要的化学特性是：它们几乎全都具有几种氧化态(8.4)。虽然在非过渡金属中也有一种以上的氧化态存在(如 Tl^{I}、Tl^{III}、Sn^{II}、Sn^{IV})，但是这种现象少得多，并且典型的非过渡金属的化合物中很少存在相邻的氧化态(如＋2 和＋3，Hg 例外)。为

了说明典型非过渡金属和典型过渡金属中影响氧化态的主要因素，我们首先看一看镁和锰的离子化合物。

它们的前三个电离能分别是：

	$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	$I(3)/kJ\cdot mol^{-1}$
Mg	737	1450	7731
Mn	717	1509	3251

很清楚，这两种情况中，$I(1)+I(2)$之和是大致相等的，但 Mg 的$I(3)$则比 Mn 的大得多，因为在 Mg 中所涉及的是一个 p 电子的迁移，这 p 电子受到很高的有效核电荷的约束(3.4)，但对 Mn 来说所涉及的是一个 d 电子的迁移，而 d 电子得到了相当强的屏蔽，核引力对它的影响减小了。例如它们的二氟化物的生成焓可用下式表示：

$$\Delta H_f(MF_2)=\Delta H_s(M)+\Delta H_d(F_2)$$

$$+[I(1)+I(2)]M-2A(F)-U(MF_2) \qquad (4.2.3)$$

$[I(1)+(2)]M$ 和 $U(MF_2)$两项的值比其它项大得多，所以生成焓主要由它们决定。因为U很大，所以这些化合物都是放热的，但对于假设的化合物 MgF_3，ΔH_f 是：

$$\Delta H_f(MgF_3)=\Delta H_s(Mg)+\frac{3}{2}\Delta H_d(F_2)$$

$$+[I(1)+I(2)+I(3)]Mg-3A(F)-U(MgF_3)$$

上式中 $U(MgF_3)$可能值虽然比 $U(MgF_2)$值大，但仍不足以抵偿非常大的第三电离能$I(3)$，因此生成 MgF_3 会吸收大量的热。然而就 MnF_3 来说，$I(3)$值小得多，生成 MnF_3 应是放热的。有三种原因使盐 MX_3 比 MX_2 的晶格能大：$z_+\times z_-$ 的乘积较大、马德隆(Madelung)常数较大(4.2.3)、离子间的距离减小(因 $r_{M^{3+}}<r_{M^{2+}}$)。从晶格能的另一个方面考虑，由于 r_{F^-} 比 r_{Cl^-} 小，则比值$(r_{M^{3+}}+r_{F^-})/(r_{M^{2+}}+r_{F^-})$较$(r_{M^{3+}}+r_{Cl^-})/(r_{M^{2+}}+r_{Cl^-})$为小。

因此卤化物从 MX_2 转变为 MX_3 时，氟化物的 U 值增加最大。这就是为什么金属在离子型氟化物中，比在其离子型氯化物中往往更易达到高氧化态的主要原因。金属离子型氟化物的这种例子为 MnF_3、CoF_3 和 AgF_2。

如果将上述关于离子间距离比率的论点引伸来分析第一过渡系中各元素的阳离子半径的变化情况(27.1)，可以预料：在本系列中 $(r_{M^{3+}}+r_{Cl^-})/(r_{M^{2+}}+r_{Cl^-})$ 的比值逐渐降低，并且生成它们的三氯化物时放热依次增多。但实际上在铁后面的金属没有一个能形成三氯化物。为什么会这样呢？其主要原因可能是第一列 d 区元素的后面各元素的 $I(3)$ 在增加。

在着手研究共价性较大的过渡金属化合物的氧化态变化以前，我们先进一步研究 d 区元素电离能的变化。

27.6. 电离能的变化

图 27.4 说明：第 6 周期过渡元素的电离能比其它两个周期的高，这是因为 4f 电子的屏蔽效应弱，使作用于外层电子的有效电荷增大的缘故。第 4 周期和第 5 周期元素的电离能是不规则的。有关各值互相交错的情况不能归于任何单一的原因，但肯定的一个因素是各元素基态的电子构型缺乏一致性。例如就外部轨道的电子排布来说，V 是 $3d^3 4s^2$，Nb 则是 $3d^4 4s^1$，但它们二者的一价离子都是 d^4s^0 的电子构型。要注意到：在第一列中铬以后各元素的 $I(1)$ 值有相当大的增加，在 Fe 后面的元素的 $I(3)$ 值也相应地增大

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$I(3)/MJ\cdot mol^{-1}$	2.83	2.99	3.26	2.96	3.24	3.40	3.56

差不多可以肯定这就是前节提到过的铁以后金属不能形成三氯化物的主要原因。对下面两个电离过程来说：

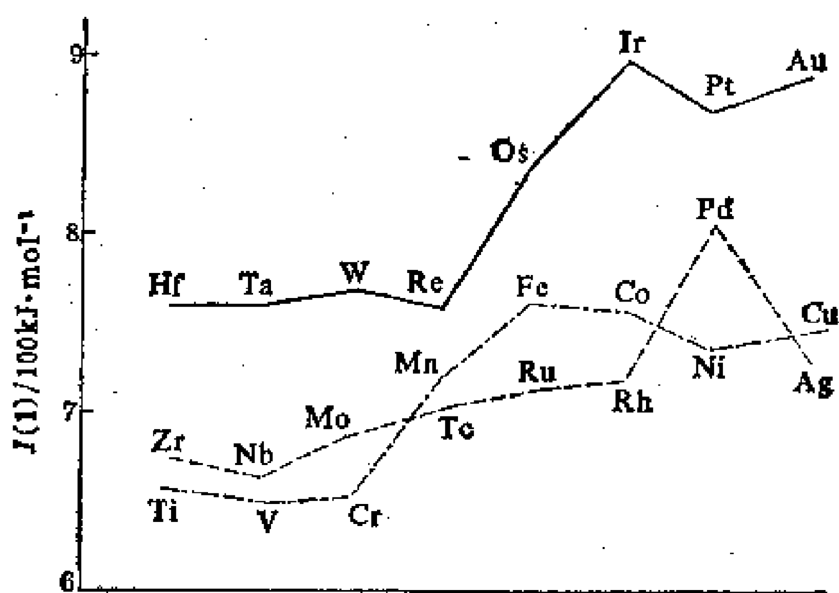
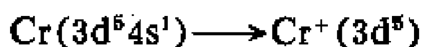


图 27.4. d 区元素第一电离能的变化



$$Cr(3d^5 4s^1) \longrightarrow Cr^+(3d^5)$$



$$Fe^{2+}(3d^6) \longrightarrow Fe^{3+}(3d^5)$$

并没有交换稳定性的损失(3.4.3)，几乎可以肯定：这是 Cr 的$I(1)$值和 Fe 的 $I(3)$值都低的主要理由。

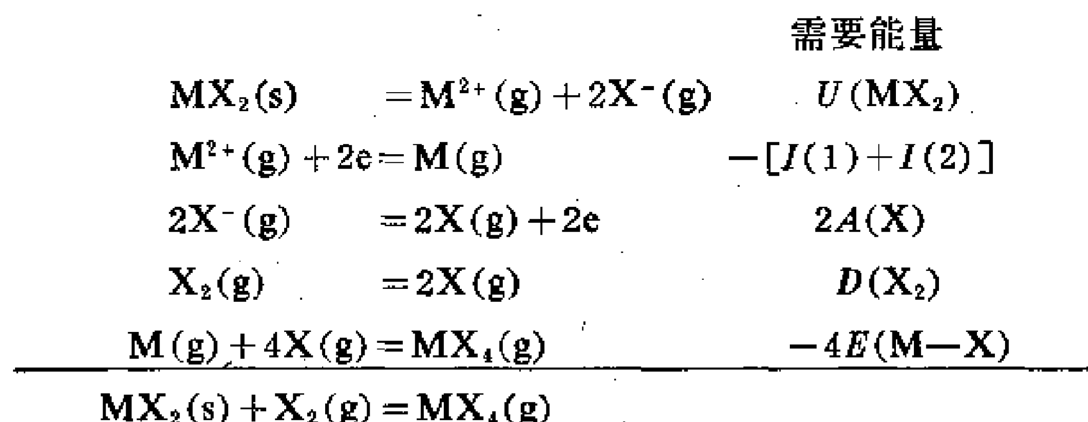
27.7. 共价型分子中的过渡金属

在形成共价型分子时，不应设想电子会从金属离子完全转移出来。因此氧化数只代表形式电荷，而不代表实际电荷。尽管如此，产生一个单独金属离子所需的总电离能，仍然可以用来衡量某一化合物中，将金属单质升至某一氧化态时所需的能量。在这方面，将第一列 d 区元素的各级电离能与同族中较重的元素的各级电离能对比是有意义的。Ni 的前四个电离能同 Pt 的前四个电离能比较表明：形成 Ni^{2+} 比形成 Pt^{2+} 需要的能量较少，而形成 Ni^{4+} 比形成 Pt^{4+} 需要的能量较多。

	$[I(1)+I(2)]$ /$MJ\cdot mol^{-1}$	$[I(3)+I(4)]$ /$MJ\cdot mol^{-1}$	总电离能 /$MJ\cdot mol^{-1}$
Ni	2.49	8.80	11.29
Pt	2.66	6.70	9.36

因此，Ni^{II}化合物的热力学稳定性势必比Pt^{II}化合物的好，而含有Pt^{IV}的化合物比那些含有Ni^{IV}的化合物则更稳定。例如K_2PtCl_6是大家所熟知的化合物，而K_2NiCl_6还没有制成。d区的其它元素也有相同的趋向。一般说来，当氧化态为+4及+4以上时第二、第三列元素的化合物比第一列元素的化合物更稳定。上述概念也可以表达为第二和第三列元素较易形成共价化合物，因为金属的形式电荷高，意味着能使配位体极化程度更大。

在共价型分子中，影响氧化态的因素的定量处理和离子晶体相比存在更大的问题。为了说明这些困难，让我们研究将MX_2(固体)转变到MX_4(蒸气)的一系列步骤，假设温度不变：



	需要能量
$MX_2(s) = M^{2+}(g) + 2X^-(g)$	$U(MX_2)$
$M^{2+}(g) + 2e = M(g)$	$-[I(1)+I(2)]$
$2X^-(g) = 2X(g) + 2e$	$2A(X)$
$X_2(g) = 2X(g)$	$D(X_2)$
$M(g) + 4X(g) = MX_4(g)$	$-4E(M—X)$

$$MX_2(s) + X_2(g) = MX_4(g)$$

因此，这过程所需要的总能量是：

$$U(MX_2) - [I(1)+I(2)] + 2A(X) + D(X_2) - 4E(M—X)$$

虽然较低氧化态离子卤化物变成较高氧化态共价卤化物在实际中是很普通的，但是很清楚，要用热力学处理却是一个复杂问题。例如在共价化合物中，氟是形成最强的M—X键的卤素，它也是形成最大晶格能离子化合物MX_2的一个元素。于是，在能量需要方

程式中所包含的两个最大的项常有互相补偿的倾向。还有三个其它因素使问题复杂化。首先在一个共价化合物中，当M的氧化态增高时，E(M—X)值下降，因为能量消耗在激发电子上以产生较高的价态(4.1.12)。其次熵效应有可能成为重要因素，特别是在一个固体卤化物转变为气体卤化物的过程中。最后，离子键和共价键之间的区别并不是截然区分的。由于所有这些原因，对氧化态稳定性的定量研究非常困难，特别是现有激发能数据非常少，因此化学家们一直寻找更普遍的定性方法来作出解释，其中最有效的一个方法将在下节讨论。

27.8. 鲍林电中性原理

1948年鲍林提出了电中性原理。这个原理能用来解释一个原子的某种氧化态的稳定性和围绕这原子的其他原子的特性之间的相互关系。电中性原理指出：稳定分子的电子结构应是各单个原子所带电荷都不大于±e。

这个原理既能应用于分子，也能有效地应用于过渡金属络合物。让我们研究水合离子$M(H_2O)_6^{n+}$中金属和氧之间键的特性：第一列的d区金属M的电负性约为1.7，因而金属和氧之间电负性的差值大约为1.8。参考图27.5(也是鲍林制作的)，可以看出M—O键有50%的共价性。换言之，围绕M的六个氧原子各将半个电子单位的电荷给M，总计成为3e。假若在水合离子中M是近似电中性的，那么最初必须约带+3的电荷。因此电中性原理指出：一个第一列的过渡金属离子应当约带+3的电荷，才能使六水络合物对氧化还原稳定。事实上在这样的水合离子中，过渡金属的最常见氧化态是+2、+3和+4。氧原子并不具有这些电荷而将其中大部分转移给了十二个氢原子。于是就和基本的静电原理一致，水合离子的电荷分布在它的表面上。很清楚，正电荷转移到

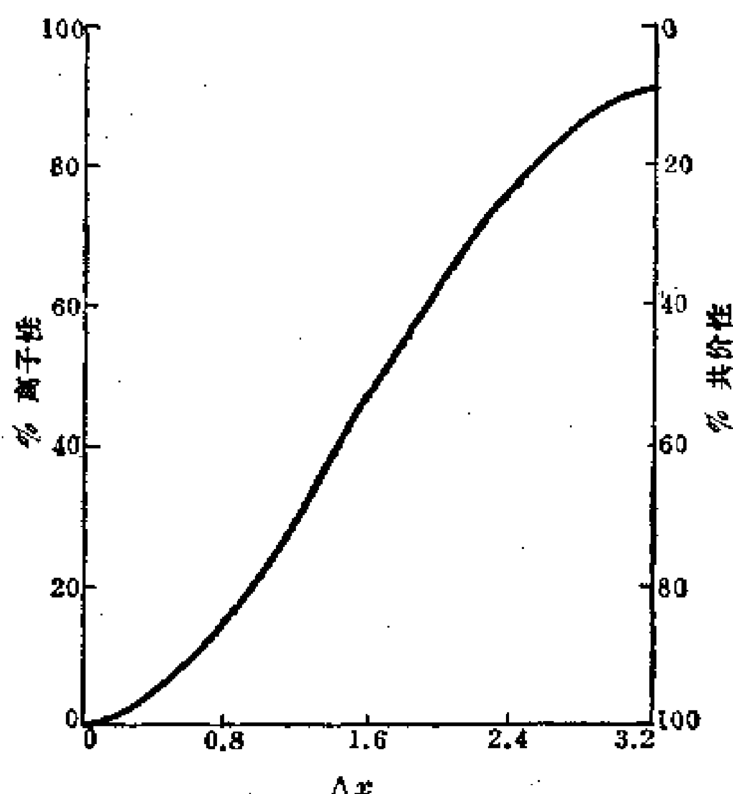
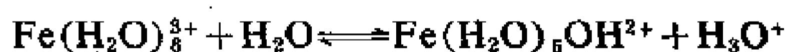


图 27.5. 键的离子性和所连接的原子之间电负性差值之间的关系

氢原子的程度越大，氢原子失去一个电子成为质子的倾向就越大，同时水合离子的酸度也越大。下列反应的平衡常数就可作为例子：



$$Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$$

它的平衡常数约为 2×10^{-3}。而对于



$$Fe(H_2O)_6^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5OH^+ + H_3O^+$$

平衡常数仅约为 10^{-7}。

27.8.1. 配位数

电中性原理对于判断金属某一氧化态的配位数是很重要的。例如若金属与氯之间的键有 50% 的共价性，则根据电中性原理可以预料等电子阳离子 Ag^+、Cd^{2+} 和 In^{3+} 系列与氯离子会形成 $AgCl_2^-$、$CdCl_4^{2-}$ 和 $InCl_6^{3-}$ 络离子。就不同的配位体而论，一个金

属离子可以按下列方式之一转变成近乎零电荷的原子：从每一个少数易极化的配位体中接受大量负电荷，或者从每一个数目较多的不易极化的配位体中接受小量的负电荷。例如，Fe^{3+} 同 Cl^- 形成4-配位离子 $FeCl_4^-$，而与较难极化的 F^- 形成6-配位离子 FeF_6^{3-}。当配位体大到一定程度时，配位离子数目会受到位阻因素的影响，但通常认为这种影响是次要的。一般说来，配位体的电负性越大，最常出现的配位数就越高。

然而上述普遍规律对有些易极化的基团，如 CN^- 离子，却不适用。与 Cl^- 离子不同，CN^- 离子形成6-配位的 Fe^{III} 络离子，$Fe(CN)_6^{3-}$。虽然碳原子上的电子非常偏向于铁原子，但是铁的 t_{2g} 电子的对称性和能量极适合与配位体形成 $d_\pi—p_\pi$ 键(6.61)，以致大量的负电荷被反馈到 CN^- 配位体的 π^* 空轨道。

27.8.2. 使氧化态稳定的配位体

电中性原理更进一步的推论是金属最高的氧化态可由强电负性、非 π 受体配位体所稳定。例如在 MnO_4^- 离子中，氧原子尽量吸引键合电子，以阻止这些电子完全被金属原子所吸引。过渡金属的含氧络离子（VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}）中 +5 和 +6 的电荷数是极为常见的，已知道有 +7 电荷数的 MnO_4^-、ReO_4^-，甚至 +8 电荷数的 OsO_4。

在含氟络合物中高氧化态也是由强电负性的氟来稳定的，但氯和电负性较小的溴和碘使氧化态稳定的能力减小。例如虽然 Fe^{III} 在含氯和含溴络离子中是稳定的，但在它的含碘络离子中铁的最高氧化态只是 +2。可以认为铁离子完全夺取每一个 Fe—I 键中的两个电子，因此 Fe^{III} 被还原为 Fe^{II}，同时游离出碘。

低氧化态可由那些与金属形成强 π 键的合适对称性和合适能量的空轨道的配位体所稳定，即令金属的氧化态为零（如 Ni^0），CO 中的碳原子也能使电子强烈偏向于金属原子，因为加给金属原子的负电荷能通过反馈键进入配位体的 π 轨道而被消散。

表 27.1　钌的氧化态

价数	化合物或离子	价数	化合物或离子
0	$Ru(CO)_5$	+5	RuF_5
+2	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	+6	RuF_6
+3	$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$	+7	RuO_4^-
+4	$RuCl_6^{2-}$	+8	RuO_4

某些金属有许多不同氧化态，最好的例子是钌。钌的一些化合物列在表 27.1 中。这些化合物说明了上面提出的原则，这里最高氧化态是由氧离子和氟离子来稳定的，中间氧化态是由氯离子和氨分子所稳定，最低氧化态则由 CO 分子所稳定。O^{2-} 比 F^- 离子能够稳定更高的氧化态，这可能是因为 O^{2-} 能以它的第二个电子与金属形成 π 键。尽管中性分子(如 NH_3)的配位原子和阴离子的配位原子在电负性方面相同，但是中性分子不如阴离子那样能稳定更高的氧化态。例如在 $Ru(NH_3)_6^{2+}$ 中以 Cl^- 置换 NH_3 就能使钌的氧化态升高。在 $Ru(NH_3)_6^{2+}$ 这样的离子中氢原子为正的趋向很大，以致这种络离子像酸那样能明显地电离。

27.8.3. d 层占有情况和氧化态稳定性的关系

对于某种氧化态的金属和配位体所组成的络合物来说，其过渡元素的 d 层电子超过半充满的比过渡金属只有少数几个 d 电子的具有更大的共价倾向性，因为与金属原子表面作用的有效核电荷增大了。d 电子数目对这些络合物的稳定性影响相当大，有 6、8 或 10 个 d 电子的金属的络合物比 d^7 或 d^9 电子构型的金属的络合物要多得多。看来单个未成对的一个电子似乎能非常容易和别的原子上的电子相作用。

d^6 络合物

d^6 离子的低自旋络合物是特别常见的，且分布于许多种氧化态中：

V^{-I}	Cr^0	Mn^I	Fe^{II}	Co^{III}	Ni^{IV}
$V(CO)_6^-$	$Cr(CO)_6$	$Mn(CO)_6^+$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Co(NH_3)_6^{3+}$	NiF_6^{2-}

低自旋 d^6 电子构型特别易形成八面体排列。

d^7 络合物

和上述普遍原则相吻合，d^7 电子构型是颇为少见的。值得注意钌有由 0 至 8 的各种氧化态，然而 $Ru^I(d^7)$ 的化合物还没有制出来。但是这种电子构型确实存在于其它金属的少数化合物中，这些金属的氧化态从 $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ 的 -1 到 K_3NiF_6 的 $+3$ 的范围内都有。

d^8 络合物

d^8 又象 d^6 一样是极为常见的电子构型，氧化态的分布范围也很宽广，在低自旋络合物中常看到的 5-配位的。

Cr^{-II}	Mn^{-I}	Fe^0	Co^I	Ni^{II}
$[Cr(CO)_5]^{2-}$	$[Mn(CO)_5]^-$	$Fe(CO)_5$	$[Co(PhNC)_5]^+$	$[Ni(CN)_5]^{3-}$

d^9 络合物

具有 d^9 电子构型的氧化态是较为常见的，但在大多数情况下，多余的那个电子已被配对，因而实际上成为 d^8 的排列。例如在 $Fe_2(CO)_8^{2-}$ 中有一个金属—金属键，因此在 d^9 络合物中，顺磁性出现较少。

d^{10} 络合物

d^{10} 几乎象 d^6 电子构型一样普遍，最通常的配位数是 4。

Fe^{-II}	Co^{-I}	Ni^0	Cu^I	Zn^{II}
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[Co(CO)_4]^-$	$Ni(Co)_4$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$

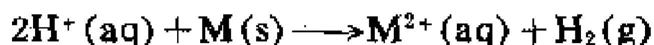
27.8.4. 几何构型对氧化态的稳定作用

d 电子层占有情况还可以通过另一种途径对氧化态的稳定性发生影响。由于环境的限制，配位体可作特殊的几何排列，使一个其他情况下不常见的氧化态得以稳定。例如 d^3 和低自旋 d^6 电子构型排成八面体配位，而不易形成四面体配位。

在上面我们简要地叙述了与过渡金属化合物的氧化还原稳定性有关的一些因素。而这一论题仍然是带经验性的，在建立统一的定量理论以前，还需要如激发能和配位场强度等大量数据。

27.9. d 区金属在水溶液中的氧化态

E^0, M^{2+}/M 值是可逆条件下在原电池中进行下述反应：



$$2H^+(aq)+M(s)\longrightarrow M^{2+}(aq)+H_2(g)$$

的 *emf*，影响它的数值大小的一些因素已在 8.3 节中说明过。下面是能够进行测定的第一列过渡元素 E^0 值的变化情况。

元素	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E^0, M^{2+}/M(V)	−1.18	−0.9	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	+0.34

决定上述变化的主要因素可能是 $I(1)+I(2)$ 之和，而升华能的变化很不规律，其值可从 Mn 的 240kJ·mol^{-1} 到 V 的 470kJ·mol^{-1}。因此 E^0 值并没有简单的趋向。

然而对电对 M^{3+}/M^{2+} 来说，问题就能够简化，因为金属的升华能不再算是一个因素了，仅由金属的第三电离能和两个离子的水合能决定 E^0 值。测定值是：

元素	V	Cr	Mn	Fe	Co
E^0, M^{3+}/M^{2+}/V	−0.26	−0.41	+1.51	+0.77	+1.97

这个变化大体上和从 V 到 Co 的 $I(3)$ 变化相似，然而和 V 相比，Cr 的 E^0 值低得反常，这无疑是由于下列事实：在八面体场中高自旋 d^4（如 Cr^{2+}）离子转变成 d^3 离子时，配位场稳定化能有大量增加，而 d^3 离子（如 V^{3+}）转变为 d^2 离子却引起配位场稳定化能的减少（7.2.19）。

27.10. d 区各列中的离子半径

因为有效核电荷的增加，d 区各列元素的离子半径有普遍减小的趋势。这里用第一列元素在八面体配位中的正二价离子来说明这种趋向。

离　子	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$r_{M^{2+}}$/pm	90	88	84	80	76	74	69	72

较小的变化可能由于 t_{2g} 和 e_g 轨道的占有不同所引起的配位场效应。在第一内过渡系列中更均匀的镧系收缩将在 30.1 节中讨论。

27.11. 过渡金属的水合离子

水合的 6-配位正二价离子和正三价离子在过渡金属中特别普遍。这些自由离子的水合能是相当有趣的，从一金属到另一金属的能量变化已能用晶体场理论解释。第 4 周期各金属的正二价离子的水合能表示于图 27.6。

可以预料：从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+}，水合能会随着作用于自由离子表面上的有效核电荷的增大而均匀地增加。虽然完全占有 d 轨道是在上述系列中一直平稳地增加，但是占有 t_{2g} 和 e_g 两组轨道并不如此。例如在 $Ti(H_2O)_6^{2+}$ 中有两个 t_{2g} 电子，但没有 e_g 电子。由于水分子接近自由离子周围而产生的配位场可释放出 $2\times(2\Delta/5)$

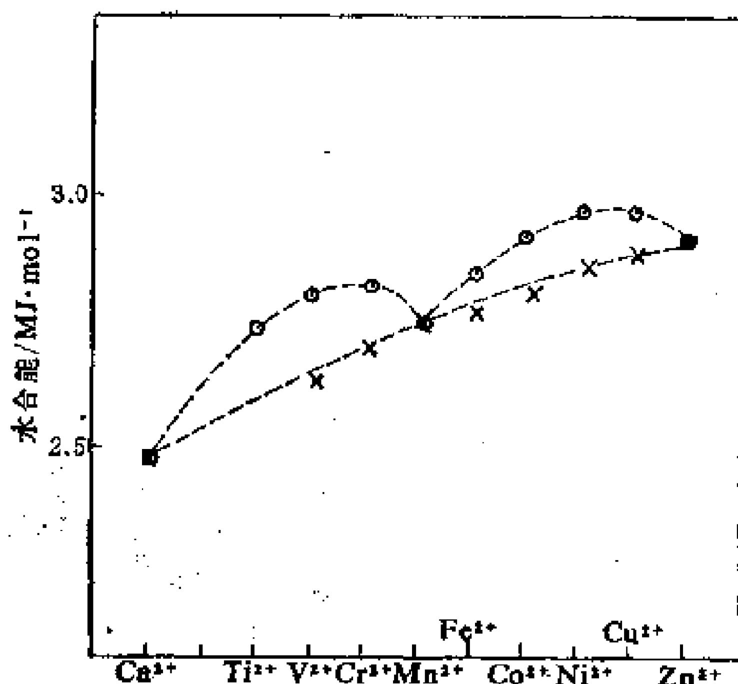


图 27.6. 第4周期过渡金属正二价离子的水合能：
⊙实验值，×减去配位场稳定化能后的水合能

的稳定化能，这里Δ是晶体场分裂能。于是，当自由 Ti^{2+} 离子转变成它的六水络离子时，释放出的热量比假定 Ti^{2+} 的两个电子以球形对称方式分布时所预料到的热量值要大 4Δ/5。对于 $V(H_2O)_6^{2+}$ (t_{2g}^3) 离子，释放出的额外的能量是 6Δ/5。但对于 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ $(t_{2g}^3e_g)$ 离子，释放出的能量仅为 3Δ/5，因为占有较高能量轨道 e_g 将使稳定化能减少 3Δ/5(7.2.19)。在 $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 离子中稳定化能是零，因为占有的 $t_{2g}^3e_g^2$ 这些 d 电子具有球形对称的排布。

这系列的第二部分即从 Mn^{2+} 到 Zn^{2+}，重复前面的排列方式，即先占有 t_{2g} 轨道然后占有 e_g 轨道，使各轨道成为双重占有。例如在 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ $(t_{2g}^6e_g^2)$ 中，当水合离子形成时，象在 $V(H_2O)_6^{2+}$ 中一样，释放出的稳定化能是 6Δ/5。

离子的配位场分裂能可用可见吸收光谱测定，于是稳定化能就可计算出来。当从实验的水合能中减去这些稳定化能时，就得

到一条十分平滑的曲线(图 27.6)。

上述同系列金属与某种配位体形成 M^{II} 络合物时，其稳定常数曲线与前面的离子水合能曲线非常相似。一系列盐类(如二氯化物)的晶格能也属同类曲线。

27.12. 过渡金属化合物中的金属—金属键

在过渡金属为低氧化数的一些化合物中，金属原子之间产生着强烈的相互作用。这些化合物可分为两类：

(i) 第 5 周期和第 6 周期过渡金属在低氧化态时的卤化物和某些氧化物以及硫化物。

(ii) 金属羰基化合物和有关的化合物(17.12)。

假如我们考察一种卤化物 M_yX_z(其中M是第二或第三列 d 区元素)生成时的热化学循环，我们会发现一个重要事实，即金属的原子化焓大。在 z/y 比值小的化合物中，M—X 键形成时释放出的热量还不足以补偿原子化焓，因此必须有另外的强键即金属—金属键形成，才能使 M_yX_z 稳定。但是仅仅在下列两个条件得到满足时，这种相互作用才可能产生：首先金属的氧化态必须较低以保证其有效核电荷作用于外层轨道时，不致将其大小缩减到金属原子间不能进行有效的重叠。因为最重的原子的外层轨道是最大的，这些轨道当然比第一列元素有较大的重叠机会。其次，在任一个金属原子周围的X原子的数目必须较少，这样 M—M 键合才不致受位阻因素的抑制。总之这后一条件是由于金属的形式电荷低的缘故。

第一列金属只有在氧化态接近于零时(如在羰基络合物和羰基络离子中)(17.12)才能生成金属—金属键。但在第三列金属的化合物中，甚至氧化态为+4 时，仍能产生某些 M—M 相互作用。

然而 VIIA 族以后的各金属，强烈的相互作用是不常见的，这是由于随着有效核电荷的增加，而使外部轨道收缩，同时也因为 d 轨道已充满而不可能得到高的多种价态。但是在羰基化合物中，这两种限制都起不了那么大的作用，因为当金属的形式电荷最低时，轨道收缩也最小，同时也因为对 CO 分子 π^* 轨道的反馈而将电子从 M—M 的反键轨道移开了。

形式电荷数减小对 M—M 相互作用加强的效应，可参照 Re 和 Mo 的情况来说明。在+7、+6 和+5 状态时，Re 不能形成 Re—Re 键。金属本身中的 Re—Re 键长为 275 pm，和这相比，Re_2Cl_{10} 分子中 Re—Re 的距离长达 374pm。但包含有 Re^{IV} 的 $Re_2Cl_9^-$ 离子由两个共面的 $ReCl_6$ 八面体组成，畸变很大，以致 Re—Re 距离仅仅为 271pm(图 27.7)。在+3 氧化态的 Re_3Cl_9(图 35.4)和 $Re_2Cl_8^{2-}$ 中(图 27.8)出现了强的 M—M 键。

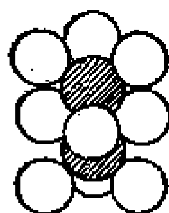


图 27.7. $Re_2Cl_9^-$ 离子

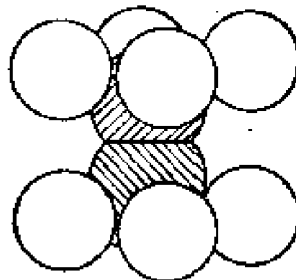


图 27.8. $Re_2Cl_8^{2-}$ 离子

Mo 的结构和 Re 类似。在 Mo_2Cl_{10} 分子中 Mo—Mo 距离较长，但在 MoO_2 中，金红石型结构畸变很大，Mo—Mo 距离缩到只有 251pm，而 Mo^{II} 则形成较强结合的钼原子簇。

含有金属—金属键的过渡金属化合物可分成三种类型：

(i) 含有若干金属原子排列而成的簇状化合物，其中每一个金属原子对其它的原子形成若干单键(例如图 34.2 中的 $Mo_6Cl_8^{4+}$)。

(ii) 某些分子或离子，包含一对金属原子，并且其间具有键

级较高的化学键。在$Re_2Cl_8^{2-}$(图27.8)中，Re—Re间的键级约为4，而核间距仅为224pm。Re—Re键的强度大还表现在上下层的氯原子的重叠排列。显然由于至少金属—金属键的一个分量具有很强的转动相关性，它可以克服因氯原子轨道间的斥力而产生上下层氯原子的交错排列的倾向。

(iii) 某些包含小簇的分子和离子，例如Re_3Cl_9中的Re原子所成的三角形，其中各金属原子对另外的几个金属原子形成多重键。在Re_3X_9中，Re—Re的距离在240—250pm范围以内。每一个Re原子用它的5个原子轨道与卤素成键，于是总共包括4个电子的4个价键轨道使一个Re原子对另两个相邻的Re原子形成两个双键。

进修读物

R. S. Nyholm and M. L. Tobe, The stabilisation of oxidation states of the transition metals, Adv. Inorg. and Radiochem., 5 (1963) 1.

H. D. Kaesz and R. B. Saillant, Hydride complexes of the transition metals, Chem. Rev., 72 (1972) 231.

R. Mason, Valence in transition-metal complexes, Chem. Soc. Rev., 1 (1972) 431.

M. C. Baird, Metal — metal bonds in transition-metal compounds, Prog. Inorg. Chem., 9 (1968) 1.

R. B. King, Transition metal cluster compounds, Prog. Inorg. Chem., 15 (1972) 287.

R. D. Johnston, Transition metal clusters with π-acid ligands, Adv. Inorg. and Radiochem., 13 (1970) 471.

R. Colton and J. H. Canterford, Halides of the first-row transition elements, Wiley — Interscience, New York, 1969.

J. H. Canterford and R. Colton, Halides of the second and third-row transition elements, Wiley — Interscience, New York,

1968.

L. E. Orgel, An introduction to transition-metal chemistry: Ligand field theory, 2nd edition, Methuen, London, 1966.

I. F. Roberts, Absorption spectra of the d-block elements, Ed. Chem., 8 (1971) 178.

D. L. Kepert and K. Vrieze, Compounds of transition elements involving metal — metal bonds, Pergamon, Oxford, 1975.

G. L. Eichhorn Ed., Inorganic biochemistry, Elsevier, Amsterdam, 1973.

Bioinorganic chemistry, ACS Advances in Chemistry No. 100, 1971.

M. N. Hughes, The inorganic chemistry of biological processes, Wiley, New York, 1972.

C. A. McAuliffe Ed., Techniques and topics in bioinorganic chemistry, Mac Millan, London, 1975.

R. J. P. Williams, Role of transition metal ions in biological processes, RIC Reviews, 1 (1968) 13.

第二十八章　络合物或配位化合物和络离子

28.1. 引　　言

有关络合物和络离子的某些个别性质在本书前几章已经讨论过了，这一章我们从整体上概括性地加以研究。

28.1.1. 定义

络合物的含义在下述定义中得到了充分的说明：络合物分子或络离子是由原子（A）连接另外一些原子(B)或基团(C)达到超过了原子（A）的电荷数或氧化数的一种分子或离子。在这定义中，(A)是中心原子或核心原子，(B)和(C)是配位体。单个原子(B)或基团(C)中直接和(A)结合的原子是配位原子。含有一个配位原子的配位体是单齿(单基)配位体，含有一个以上可能作为配位原子的配位体是多齿(多基)配位体，如双齿配位体、三齿配位体。

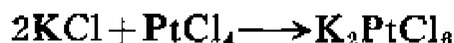
螯合配位体是使用了多于一个配位原子的配位体。具有一个以上核心原子的络合物是多核的。在一个多核的络合物中连接两个核心原子的基团称桥联基。

28.1.2. 实例

两种或多种能独立存在的化合物常结合在一起：



$$Fe(CN)_2+4KCN \longrightarrow K_4Fe(CN)_6$$



$$2KCl+PtCl_4 \longrightarrow K_2PtCl_6$$



$$K_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+24H_2O \longrightarrow 2KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$$



$$AgCl+2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2Cl$$



$$KF + MgF_2 \longrightarrow KMgF_3$$

这些生成物的性质是大不相同的，特别在水中更是这样。

六氰络铁(II)酸钾 $K_4Fe(CN)_6$ 溶于水形成的溶液中没有 Fe^{2+} 离子的任何反应，铁是以 $Fe(CN)_6^{4-}$ 离子的形式存在的。K_2PtCl_6 溶液含 $PtCl_6^{2-}$ 离子，而 $Ag(NH_3)_2Cl$ 溶液含有 $Ag(NH_3)_2^+$ 离子。这些都是络离子。

另一方面，明矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶液显示 K^+、Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子的特性反应。棕色的铑铯矾 $CsRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 在水中也有相似的情况。然而它可以部分地脱水而成为红色的 $CsRh(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$，而且在它溶解之后与 $BaCl_2$ 并不立即产生沉淀，因为形成的是 $[Rh(H_2O)_4(SO_4)_2]^-$ 离子，而不是 SO_4^{2-} 离子。矾类和其水化物常常同络盐区分开，叫做复盐，但是复盐和络盐截然地区分开并不总是可能的。

在固体 K_2PtCl_6 中有八面体形的 $PtCl_6^{2-}$ 离子，但 $KMgF_3$ 中则没有独立的络离子，这种化合物具有钙钛矿型结构。因此没有什么按照固体结构给络合物下定义的简单方法。

不是所有的络合物都含有络离子。众所周知的丁二酮肟络镍，即双(丁二酮肟)络镍(II) $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$ 和双(乙酰丙酮)络铜(II)都是电中性分子。

含氧阴离子和含卤阴离子可以看作络离子。例如硫酸根离子形式上是由四个 O^{2-} 离子按四面体形配位于 S^{6+} 离子，而氟硅酸根离子是由六个 F^- 离子按八面体形配位于 Si^{4+} 离子。这些络阴离子就这样存在于它们的盐的晶体中。

28.2. 制备络合物的方法

在这里分类地介绍一些较为重要的制备络合物的方法。络合物的反应见第二十九章。

28.2.1. 水溶液中的取代反应

取代反应是最普通的合成方法，它包括金属原子周围的水分子被其它配位体的置换。例如当把过量的 NH_3 加入 $CuSO_4$ 水溶液中时，在铜离子周围配位着的水分子就被氨分子置换而形成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 离子。当加入乙醇时，深蓝色的 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 从溶液中结晶出来。在某些情况下，把第二种阴离子加到水溶液中会形成一种不溶解的络合物，如用吡啶处理 $NiSO_4$ 水溶液，然后慢慢加入亚硝酸钠溶液时，便有深蓝色的亚硝酸四吡啶络镍（II）的晶体析出：



$$[Ni(H_2O)_6]SO_4 \xrightarrow{\text{吡啶}} [Nipy_4]SO_4 \xrightarrow{NO_2^-} [Nipy_4](NO_2)_2$$

当生成物是非离子型时，它一般不溶，生成后便分离出来，如：

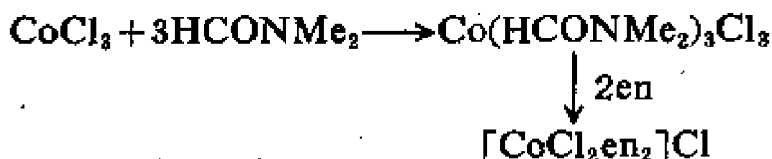


$$K_2[PtCl_4] + en \longrightarrow \downarrow PtCl_2en + 2KCl$$

这里，氯配位体并没有完全被乙二胺取代。但一般完全取代的络合物是比混合络合物容易制备的。理论上控制取代反应物的浓度应可得到中间产物，但实际上这种中间产物通常难以从反应的混合物中分离出来。

28.2.2. 在非水溶剂中的取代反应

如果金属的含水络合物在动力学或者热力学方面是很稳定的，难被所需的配位体取代，或者这配位体不溶于水时，则常常采用非水溶剂。乙醚和二甲基甲酰胺 $HCONMe_2$ 等就是常用的有机溶剂。钴（III）与胺配位体所成的络合物常在二甲基甲酰胺中制取，然若在水溶液中碱则使之沉淀出氧化钴(III)的水合物。



$$CoCl_3 + 3HCONMe_2 \longrightarrow Co(HCONMe_2)_3Cl_3 \xrightarrow{2en} [CoCl_2en_2]Cl$$

以前从热力学考虑认为不能制得的很多四面体形的络合物已能从非水溶剂中制出。如含有 VCl_4^- 的化合物已在乙腈中制得。

28.2.3. 固体盐与液态配位体间的直接反应

蒸发金属盐在液氨中的溶液，能制得金属的氨络物，如：

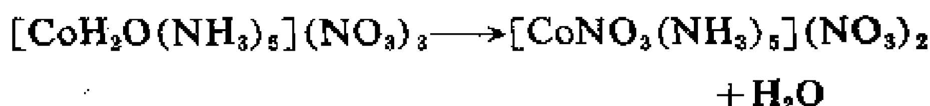


$$NiCl_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$

同样，将 $PtCl_2$ 加到液态乙二胺中就得到 $[Pten_2]Cl_2$。当有水存在会引起水解时，金属离子与碱性溶剂间的直接反应是特别有用的。

28.2.4. 络合物的热分解

固态络合物受热时，在固态就能有效地发生取代反应。一个最简单的例子是加热可使浅桃红色 $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ 转变为蓝色的 $CoCl_2$（隐显墨水反应）。可以认为当这化合物受热时，Cl^- 离子就置换水分子而把它们赶出配位层。有时甚至在室温下络离子也会失水。将一硝酸根五氨络钴（III）硝酸盐溶于热氨水中所制出的一水五氨络钴(III) 硝酸盐 $[CoH_2O(NH_3)_5](NO_3)_3$ 放置在空气中便失水，反应如下：



$$[CoH_2O(NH_3)_5](NO_3)_3 \longrightarrow [CoNO_3(NH_3)_5](NO_3)_2 + H_2O$$

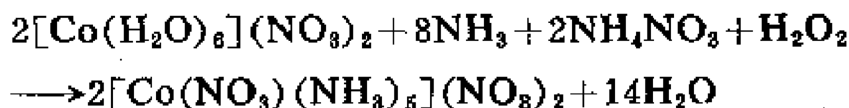
常采用转移阴离子到配位层中的类似方法制备络合物，如制氯氨络合物：



$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{520K} PtCl_2(NH_3)_2 + 2NH_3$$

28.2.5. 伴有氧化作用的取代反应

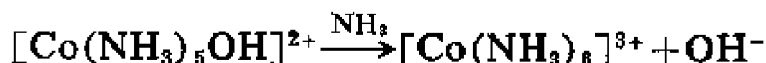
钴(III)的络合物能从 Co^{II} 盐水溶液制取，因为 Co^{III}/Co^{II} 电对的氧化还原电位在大多数络合剂存在时明显地降低。硝酸钴(II) 在有 H_2O_2 存在时与浓氨水、NH_4NO_3 反应而产生硝酸根五氨络钴(III) 硝酸盐：



$$2[Co(H_2O)_6](NO_3)_2 + 8NH_3 + 2NH_4NO_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2 + 14H_2O$$

有时反应历程由于异相催化剂如活性炭存在而改变。例如当氯化钴(II) 与氨水、过氧化氢和硝酸铵反应时生成 $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$，

但若加活性炭，则获得的产物是$[Co(NH_3)_6]Cl_3$。在这里，催化剂的作用尚未完全了解，也许是促进了一个很缓慢的中间反应，例如：



$$[Co(NH_3)_5OH]^{2+} \xrightarrow{NH_3} [Co(NH_3)_6]^{3+} + OH^-$$

28.2.6. 还原反应

若络合物中金属处于异常低的氧化态，则必须在无氧条件下制取。在这种情况下常用在液氨中的碱金属作为还原剂。如四氰络镍(II)酸钾被还原成四氰络镍(0)酸钾：



$$K_2[Ni(CN)_4] + 2K \xrightarrow{NH_3} K_4[Ni(CN)_4]$$

28.2.7. 更特殊的方法

应用反位效应原理制备顺式和反式异构体将在29.8节中讲述。通过制成非对映异构的盐可将旋光异构体拆分，而对非离子型外消旋物的分离常用色层法。例如三甘氨酸络钴 (III) 曾用倾注它的溶液通过淀粉柱的方法拆分，其中一种异构体因为它的N原子的取向更有利于与淀粉中—OH基成键而优先被淀粉吸附。

28.3. 研究络合物结构的方法

现将研究结构的某些方法的原理简单地概括如下。列举的方法不全，但包括了最常用的。

28.3.1. 反应的化学计量法

离子型络合物中离子的化学式可用沉淀反应来测定。如络合物 $[CoCl_2en_2]Cl \cdot H_2O$ 中仅有三分之一的氯能被 $AgNO_3$ 溶液沉淀，但它的异构体 $[CoCl(H_2O)en_2]Cl_2$ 则有三分之二的氯发生沉淀。由此就可知道氯离子的分布。

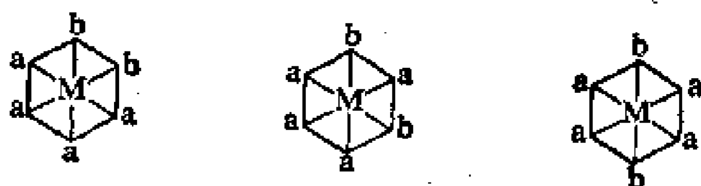
28.3.2. 摩尔电导

当溶液无限稀释时，带一个单位电荷的离子的电导为65±15S，很少例外(主要是H^+aq与OH^-aq)。带有两个单位电荷的离

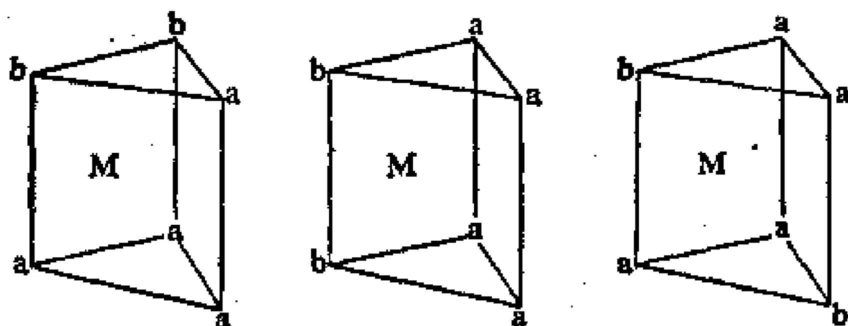
子的电导约为 130 S, 三个单位电荷的离子约为 195 S。所以 MX、MX_2 和 MX_3 形式的盐（X=1 价阴离子)的摩尔电导分别约为 130S、260S 和 390S。因此，实验式为 $PtCl_4(NH_3)_5$、摩尔电导为 404S 的络合物可能是$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$。

28.3.3. 异构体的数目

维尔纳用上述(28.3.1)和(28.3.2)的方法，对钴氨络合物所进行的经典实验，确定了这些化合物在配位层内 Co^{III} 的周围有六个配位体。他从具有特定化学式的六配位络合物所能得到的异构体数推断出这六个配位体的几何排列。如含有$[Coa_4b_2]^{n+}$类型离子的化合物，他只能得到两个异构体，但从未得到过三个。一个平面六方形排列将有三种异构体：



三棱柱形的排列也将有三种异构体：



只有八面体形是唯一具有两种异构体的对称排列：



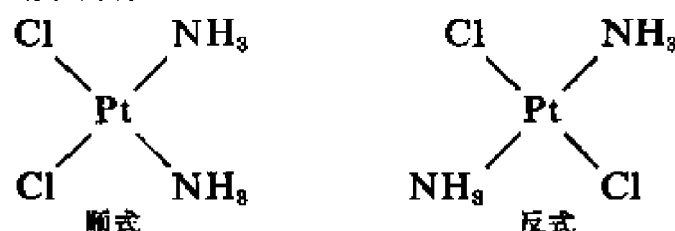
Co^{III} 络合物中配位体为八面体形排列，这个推断可从这样的事实

得到证明：即一个络离子如 $[CoCl_2en_2]^+$ 有一个反式异构体和两个对映的顺式异构体(28.4.6)。在钴周围没有其它形式的排列能解释这些异构离子的数目和特性。

同样，$PtCl_2(NH_3)_2$ 有两种构型(见下)，这一事实排除了四个配位体以四面体形排列在铂周围的可能。

28.3.4. 偶极矩

偶极矩的测定(5.3.7)对判别两种异构物的构型常常是很有价值的。在二氯二氨络铂(II)的两种构型中，顺式异构体有偶极矩，但反式异构体则无：



反式偶极矩为零的这个事实说明四配位体是一个平面正方形的结构。若为正方锥的结构，可预料有偶极矩，因 Pt—Cl 和 $Pt—NH_3$ 有不同的极性，犹如顺式的化合物有偶极矩存在一样。

28.3.5. 旋光色散

许多络离子能够拆分为光学的对映异构体。各种对映异构体

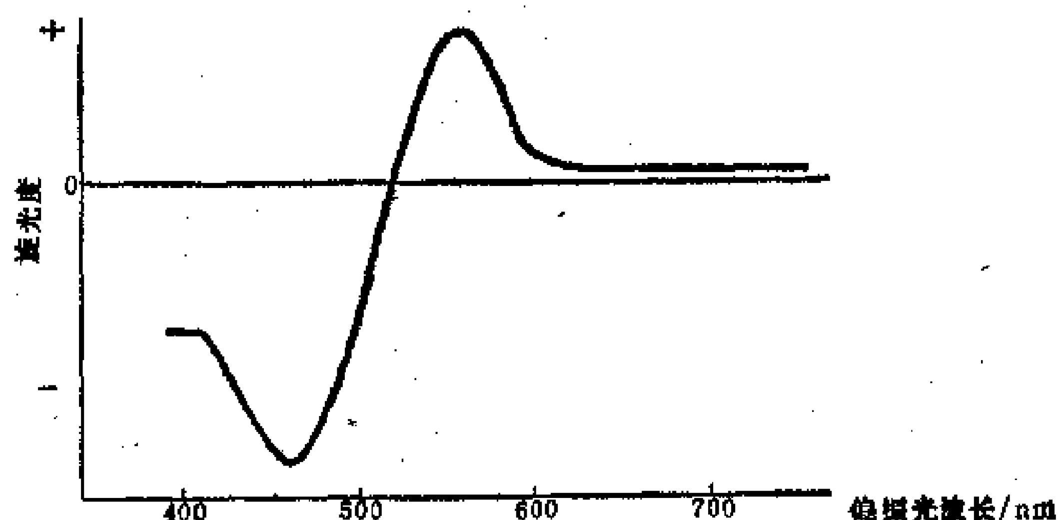


图 28.1. $(+)Coen_3^{3+}$ 离子的旋光色散曲线

对光的偏振平面的影响，不但决定于它的原子排列并且与光的波长有关。同一异构体在一种频率下可以向右旋，在另一种频率下就向左旋。旋光色散曲线如图 28.1 中所示。

已绘制出多种钴(III)和铬(III)的络合物的旋光色散曲线，其中某些络合物的绝对构型是根据它们的曲线与 $(+)Coen_3^{3+}$ 离子的曲线之间的关系确定的，而$(+)Coen_3^{3+}$ 离子的绝对构型则是已用X射线衍射法确定了的。

28.3.6. 红外光谱

关于金属配位体间键合的情况通常能由红外吸收光谱获得。对比 Pt^{II}、Pd^{II}、Cr^{III}、Fe^{III}、Cu^{II} 和 Zn^{II} 与脲形成的络合物的光谱，表明前两种中脲配位体是通过氮原子配位的，而其它四种是通过氧原子配位。通过氧原子配位的，虽然 C—O 的伸缩频率在络合物中稍低一些，但红外吸收光谱和脲本身的吸收光谱相似。当通过氮原子配位时，N—H 的伸缩和变形频率降低，C—O 的伸缩频率增加。M—N 络合物的光谱与脲的光谱则完全不同。

两种形式的 $[CoNO_2(NH_3)_5]^{2+}$ 的红外光谱说明稳定的、棕色的是硝基络合物，不稳定的、红色的是亚硝酸根络合物 $[CoONO(NH_3)_5]^{2+}$。Co—N$\langle{}^{O}_{O}$ 基团的对称和反对称伸缩频率是1315 和 1430cm^{-1}，Co—O—N—O 基团的对称和反对称伸缩频率是 1065 和 1460cm^{-1}。

28.3.7. 可见吸收光谱

随着配位场理论和分子轨道理论在说明可见光谱方面的应用日益发展，吸收峰的频率及其消光系数的测定已成为了解结构情况的一种很有价值的方法。一种金属的某一特定氧化态的一系列化合物的光谱具有相似的共同形式。

对于镍(II)的八面体形络合物大约在 10500、13000、18000 和

28000cm^{-1} 有吸收峰；消光系数通常小于 1m^2·mol^{-1}。例如：

络合物	吸收峰/cm^{-1}	消光系数 m^2·mol^{-1}	络合物	吸收峰/cm^{-1}	消光系数 m^2·mol^{-1}
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	10750	0.40	$Nien_3^{2+}$	11200	0.73
	13500	0.150		12400	0.50
	17500	0.48		18350	0.67
	28200	0.63		29000	0.86

镍(II)正方形络合物，像双(丁二酮肟)络镍(II)至多有三个谱带，能量最低的一个是在 15000—18000cm^{-1}，第二和第三谱带因为配位体的高吸收范围在紫外区，所以通常是观察不到的。谱带的消光系数比较高，常在 10—30m^2·mol^{-1} 的范围内。

四面体形的 Ni^{II} 络离子 $NiCl_4^{2-}$ 存在于 $NiCl_2$ 和 LiCl 的熔融混合物中，$NiCl_4^{2-}$ 在 15250 和 14200cm^{-1} 处有吸收峰，两者的消光系数大约为 16m^2·mol^{-1}。镍(II)的八面体形、正方形和四面体形络合物的光谱彼此很不相同，可借以区别这三种可能的结构；相同类型的光谱，由于配位场强度不同所引起的变化较小，尚不足以掩蔽它们主要的光谱特性。

28.3.8. 磁性的测定

人们曾一度相信，磁矩的测定可指出在过渡金属络合物内未成对的 d 电子数，但是这种测量并非永远是立体化学的可靠依据。顺磁性的双(乙酰丙酮)络镍(II)$Ni(acac)_2$，以前曾认为是四配位的四面体形络合物。其论证为如用 dsp^2 杂化转道键合，四个配位体应按正方平面排列，此时，Ni^{II} 的八个电子容纳在未被配位体电子所占有的四个 d 轨道内，则 $Ni(acac)_2$ 将是自旋配对的抗磁性络合物，所以它不可能是正方形结构。而四面体形结构才是顺磁性的，因为用 sp^3 杂化轨道键合，在 d 轨道中将有两个不成对的电子。但当用X射线分析确定 $Ni(acac)_2$ 的结构时，发现它是一个三聚体结构，在这个结构中镍是六配位的(图 28.2)。

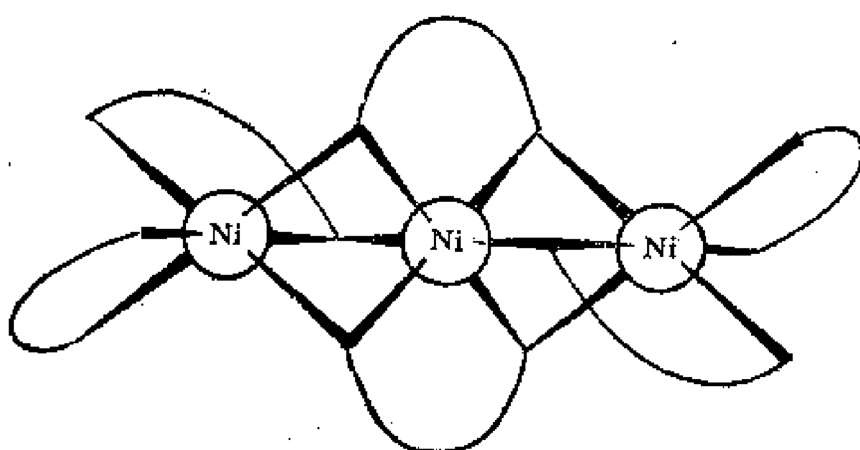


图 28.2. 双(乙酰丙酮)络镍(II)的三聚体 $Ni_3(acac)_6$ 的结构

上述这个例子，提醒人们注意到这样的事实：早期共价键理论所设想的那种根据磁性所决定的未成对电子数用来判定立体化学结构是不可靠的。

然而，从纯自旋的磁矩值与实际磁矩的偏差来考虑，可以得出有关配位体的立体化学排列情况，在八面体形络合物中，低自旋络合物 d^6、d^7 和高自旋络合物 d^3、d^4、d^5、d^8、d^{10}的轨道对磁矩的贡献被抵销，而其它电子构型的络合物则保留了一些轨道对磁矩的贡献。在四面体形络合物中，d^1、d^2、d^6、d^7 没有轨道对磁矩的贡献，而 d^3、d^4、d^8、d^9 有轨道贡献。在其它对称性较低的络合物中，只有少数几种电子构型可能有轨道对磁矩的贡献：

正方锥体和正方平面形	d^2 和 d^4
三角双锥体	d^1、d^3、d^4 和 d^5

根据低自旋磁矩值的偏差来判定立体化学排列，可以用 Ni^{II} 的四面体形络合物作为例子。它们的磁矩高于 Ni^{II} 的八面体形，这从 Ni^{II} 的电子构型为 d^8 可以预料到。还可用 $Co^{II}(d^7)$ 的四面体形络合物作为例子，它们的磁矩比 Co^{II} 的八面体形络合物更接近于纯自旋的磁矩值。

28.3.9. 核磁共振谱

核磁共振谱对判断某些络合物的结构是很有用的。络合物

$RuXH[C_2H_4(PEt_2)_2]_2$(X代表Cl、Br、I、SCN、NO_2或CN)的核磁共振谱中，与那个单独氢原子有关的吸收区内存在着5个等距离的鲜明谱带，其强度比约为1:4:6:4:1。显然这个氢原子($I=\frac{1}{2}$)是与其它四个$I=\frac{1}{2}$的原子相偶合，而且这四原子所处的地位相同，确证其结构如图28.3所示。

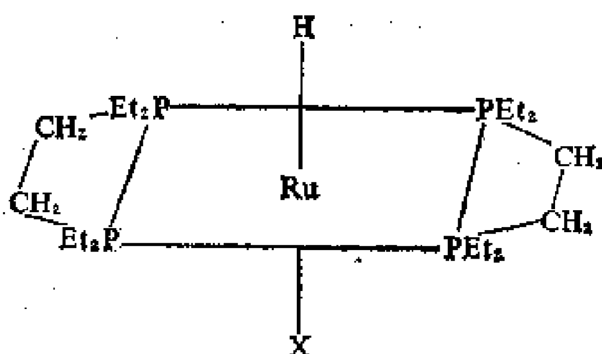


图28.3. $RuXH[C_2H_4(PEt_2)_2]_2$

28.3.10. X射线分析

X射线分析是对结构能提供明确依据的唯一方法，所以被认为是绝对的方法。它的缺点是比磁矩和光谱的测定法要麻烦得多。但络合物的结构用X射线法测出的越多，发现从磁矩和光谱数据对结构得出错误结论的实例也越多。

硝酸双(三甲基膦化氧)络钴(II)的X射线分析发现：钴的配位数为6，配位体中原子的排列很不规则。在配位层中有一个双齿配位体硝酸根离子，而整体是一个无任何严格对称元素的分子。这样一个异常的结构以前没有提出过任何间接的证据。对顺磁性的溴化双(苄基二苯基膦)络镍(II)，X射线分析法指出：在三斜晶胞中含有三个分子，其中两个四面体形，一个正方平面形。这一立体化学中的复杂问题，不可能用光谱或磁矩的证据揭示出来。

28.4. 络合物的异构现象

络合物中存在不同形式的异构现象。

28.4.1. 离子位变异构

当中心原子配位层中的配位体与外界离子互换时便发生这种异构现象。如溴化硫酸根五氨络钴 (III) $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ 和硫酸一溴五氨络钴 (III) $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ 就是一对这样的异构体。前者是红色的，在水溶液中与 $AgNO_3$ 反应而生成 AgBr 沉淀，但与 $BaCl_2$ 无作用；后者是紫色的，与 $BaCl_2$ 反应立即有沉淀生成。应注意到：在这两个化合物中，一个 SO_4 基团只占据一个配位体的位置，但它中和了 Co^{3+} 的两个离子电荷。一个配位离子所形成的配位键数，不需要和它所带的电荷数相等。

$[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2$ 和 $[PtBr_2(NH_3)_4]Cl_2$ 是离子位变异构现象更明显的一个例子。

28.4.2. 水合异构

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 具有三种异构体。外形为灰紫色的，通过电导和 $AgNO_3$ 能使全部氯立即沉淀出来这一事实证明它的化学式是氯化六水络铬 (III) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$。从热溶液中得出的暗绿色物质是二氯四水络铬 (III) 的盐 $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$，它与 $AgNO_3$ 反应仅能使三分之一的氯沉淀出来。第三种化合物，水合二氯化一氯五水络钴(III)，$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ 也是绿色的，与 $AgNO_3$ 反应能使三分之二的氯沉淀出来。

其它水合异构现象的例子如下：



$[CoCl(H_2O)en_2]Cl_2$ 和 $[CoCl_2en_2]Cl \cdot H_2O$



$[CrCl_2(H_2O)_2py_2]Cl$ 和 $[CrCl_3(H_2O)py_2]H_2O$

在配位层或外界中连接水分子的化学键本性并不是都很清楚的。在某些水合物中，配位层外的水分子位于晶格的间隙中，而在另一些水合物中水分子则与简单离子相连接。

28.4.3. 配位异构

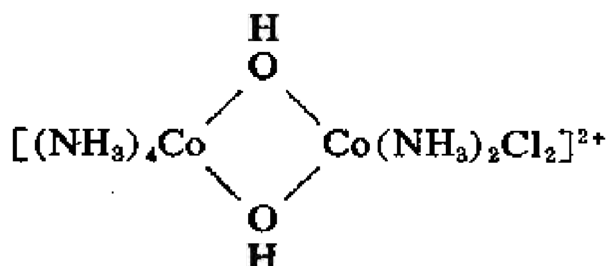
当阳离子和阴离子都是络离子时，会发生配位异构现象。典

型的例子是(a)$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$与$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$，和(b)$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$与$[PtCl(NH_3)_3][PtCl_3(NH_3)]$。

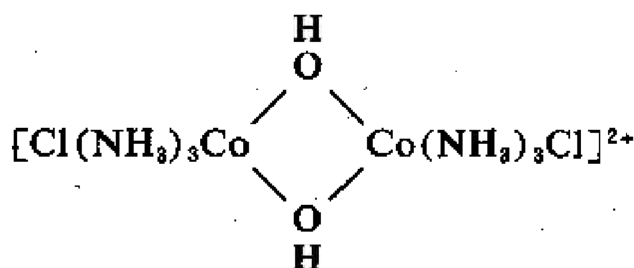
若中心元素可以有两种不同的电荷数，也会发生配位异构现象，如在$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$和$[PtCl_2(NH_3)_4][PtCl_4]$中的铂。

配位异构现象的特殊形式是配位位置异构。在桥式络合物中能发生这种现象，如下述的离子(a)和(b)，其中配位体氨和氯处于两个钴原子的不同位置上：

(a)

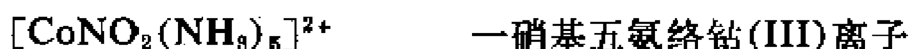


(b)

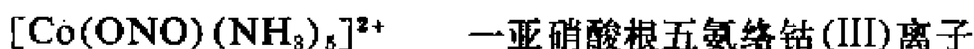


28.4.4. **键合异构**

NO_2基团配位于金属原子，可通过其中的氮原子形成硝基配位体（$-NO_2$）或通过其中的一个氧原子形成亚硝酸根配位体（$-ONO$）。这种由键合不同而引起异构现象的实例，如：



$[CoNO_2(NH_3)_5]^{2+}$　　一硝基五氨络钴(III)离子



$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$　　一亚硝酸根五氨络钴(III)离子

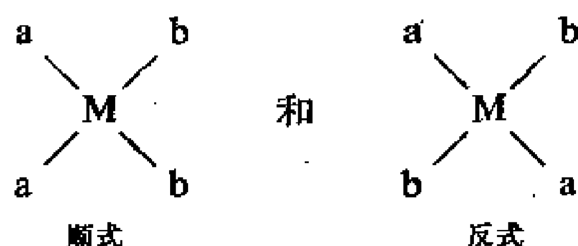
别的基团也可以通过组成中不同的原子进行配位，例如CNS^-离子可通过氮或通过硫进行配位。像下列这种键合异构体业已制出：



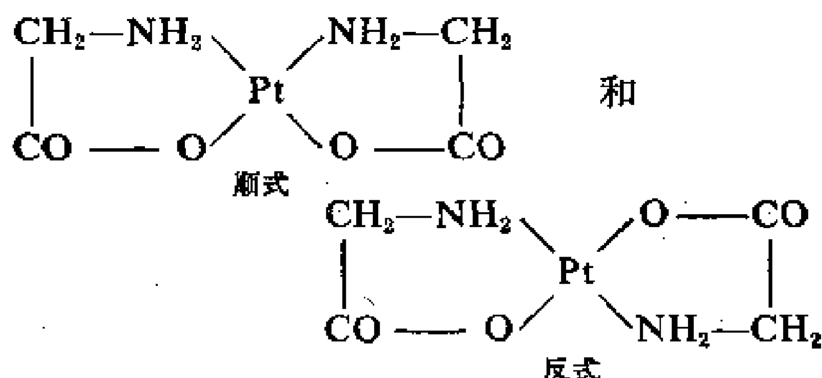
$(CO)_5Mn—SCN$ 和 $(CO)_5Mn—NCS$

28.4.5. 几何异构

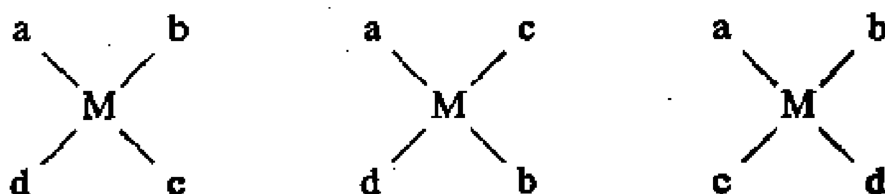
在配位数为4的平面形金属络合物中可能具有顺式和反式异构:



例如 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 和 $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ 有顺式和反式两种异构体。平面形螯合物中若含有不对称双齿配位体也能引起这种异构现象。但这并不要求双齿配位体的两个配位原子不相同，而仅要求螯合环这一半不同于那一半:



Ma_3b 型的正方形络合物不能发生几何异构现象，而 Mabcd 型可出现三种异构体:



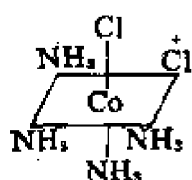
首先制得的这种有三个异构体的络合物是



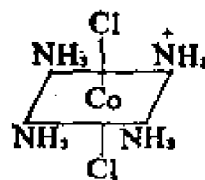
$[PtNO_2pyNH_3(NH_2OH)]^+$

六配位的八面体形络合物也可能发生几何异构现象。例如

$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$离子有顺式和反式两种异构体：

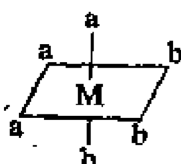


顺式(蓝紫色)

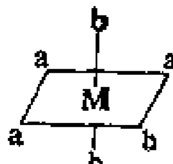


反式(绿色)

Ma_3b_3 型络合物仅存在两种异构形式：



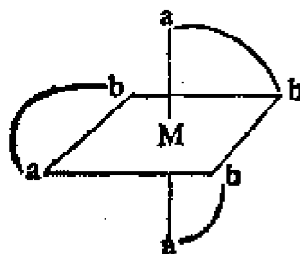
顺式

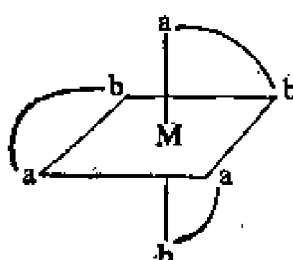


反式

例子之一是三氯三吡啶络铑(III)。

同样，非对称双齿配位体可产生顺式和反式异构体：

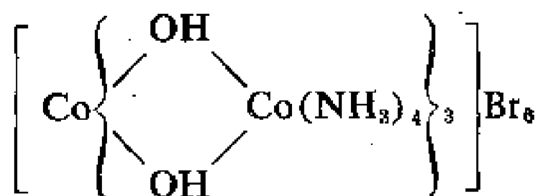




字母 a 和 b 表示一个非对称的双齿配位体的两端，两端的配位原子可以相同或不同。三甘氨酸络钴(III)是一个例子(见28.7.3.1)。在这个例子中顺式和反式各有一对旋光异构体。

28.4.6. 旋光异构体

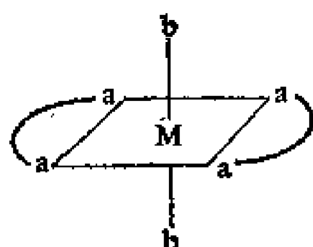
1908 年维尔纳拆分出下述化合物的旋光异构体时指出：碳元素不是旋光异构体的必要成分。



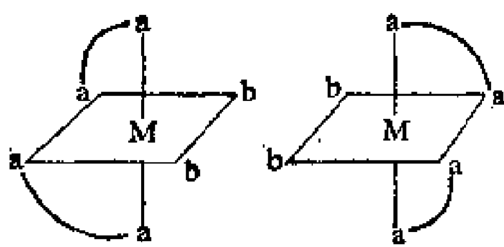
当一化合物具有两种不对称结构，其中一种是另一种的镜像时，便可发生旋光异构现象。

拆分旋光对映体通常采用的方法和有机化学中的方法相似。从旋光活性阳离子与旋光活性阴离子（如d-溴代樟脑磺酸根）的外消旋混合物所形成的盐可制出不同溶解度的非对映异构体。

含有双齿配位体的六配位络合物可举出很多旋光异构体的例子。最普通的类型是$M(aa)_2b_2$（aa＝双齿配位体），它的顺式可拆分出旋光异构体，而反式则不能。



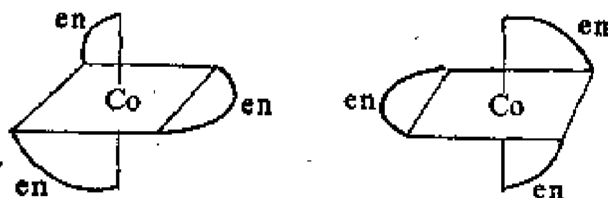
反式（对称的）无旋光异构体



两种顺式（非对称的）有旋光异构体

一个例子是二氯双（乙二胺）络钴(III)阳离子$[CoCl_2en_2]^+$。

具有三个双齿配位体的八面体形络合物也显示旋光异构现象。例如三（乙二胺）络钴(III)阳离子。

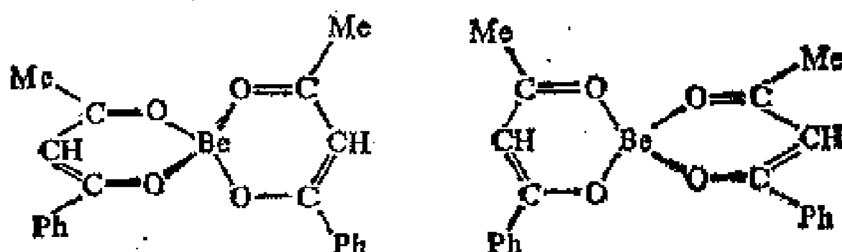


在八面体形络合物中多齿配位体也能引起旋光异构，如$(Coedta)^-$络离子。

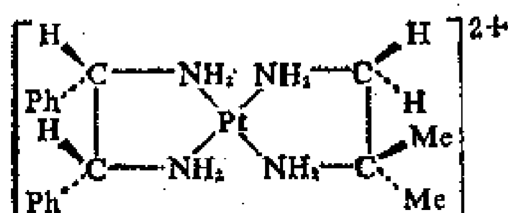
只含单齿配位体的八面体形络合物Mabcdef中应可能发生旋光异构现象。如已制出的Pt^{IV}络合物——$PtIBrClNO_2pyNH_3$就是这种类型的。它应有十五种几何异构体，每一种有一对旋光对映体。现已制出这个化合物的少数几个几何异构体，但它们的

旋光异构体一个也没有拆分出来。

与碳相类似，可以预料四面体形络合物 Mabcd 是旋光活性的，但至今也还没有制出。然而具有不对称双齿配位体的 Be^{II}, B^{III} 和 Zn^{II} 的四面体形络合物已经制成并拆分出来。一个例子是双(苯酰基丙酮)络铍(II)。



目前在正方平面络合物中旋光异构的例子很少，其中之一是：



可以看出这个离子无对称面，也无对称轴。

28.5. 络合物的命名

络离子和络合物的化学式和命名是遵照国际纯粹化学和应用化学联合会所发表的《无机化学命名》①第二版(1970年)中推荐的原则以及《化学学会著者手册》②(1960年)中所提供的原则。这本手册中还有许多其它有用的资料。关于单核络合物的化学式和命名概述如下。

28.5.1. 化学式

(i) 首先写出中心原子的符号，随后写配位体的符号，并用方括号括起来。

(ii) 需要时，应按斯托克(Stock)符号标出中心原子的电荷

① Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd edition, 1970.

② Handbook for Chemical Society Authors, 1960.

数，如 Ni^0、Cu^I、Fe^{II}。

(iii) 配位体的排列，应按(a)阴离子、(b)中性分子和阳离子的顺序，在(a)、(b)中配位体的排列次序如下：

(a) (1) H^-、O^{2-}、OH^-、I^-、Br^-、Cl^-、F^-；

(2) 含有两种或两种以上元素的无机阴离子，先排列原子数少的，若原子数相等时，则先排列其中央原子中原子序数较大者；

(3) 有机阴离子按字母顺序排列。

(b) (1) H_2O、NH_3；

(2) 其它无机配位体按下述中央原子的顺序排列：B、Si、C、Sb、As、P、N、Te、Se、S、I、Br、Cl；

(3) 有机配位体按字母顺序排列。

28.5.2. 命名

(i) 配位体的名称在前，中心原子的名称在后。

(ii) 络阳离子和中性分子的名称没有可识别的词尾，络阴离子的名称以-ate 结尾。

(iii) 配位体的名称排列按照化学式中的顺序。阴离子配位体的名称以-o 结尾；除 H_2O 称 aquo(水)，NH_3 称 ammine(氨)外，中性和阳离子配位体的名称和原来的分子、离子相同。

(iv) 阴离子基团 CN、ONO、NO_2、NO_3 分别称 cyano (氰)、nitrito(亚硝酸根)、nitro(硝基)和 nitrato(硝酸根)。由烃衍生的阴离子的名称和烃基同，有时用-o 结尾。

(v) NO、NS、CO、CS 等基团分别称 nitrosyl (亚硝酰基)、thionitrosyl(硫代亚硝酰基)、carbonyl (羰基) 和 thiocarbonyl (硫代羰基)，在计算中心原子的氧化数时把它们看成是中性的。

(vi) 词头 mono(一)，di(二)，tri(三)，tetra(四)，penta(五)，hexa(六)，hepta(七)，octa(八)，ennea(九)，deca(十)，hendeca(十一)，dodeca(十二)是用来标明络合物中各配位体的数目。在词头

和配位体间没有短横(连字号),但当两个元音字母相遇时除外,如28.5.3中第一个例子。当名称中含有意义不同的数词词头时,则用 bis(双)、tris(三)、tetrakis(四)等,并常将它们所指的基团放在圆括号内:

$[Ni(CO)_2(Ph_3P)_2]$ dicarbonyl-bis(triphenylphosphine)nickel

二羰基双(三苯基膦)络镍

有时情况如下:

$[Fe(C_5H_5)_2]Cl$ bis(cyclopentadienyl)iron(III) chloride

氯化双茂基络铁(III)

$Ca(PCl_6)_2$ calcium bis(hexachlorophosphate)

双六氯络磷酸钙

有关多核络合物的化学式和命名详见《无机化学命名》或《化学学会著者手册》,这里仅需指出:化学式中的桥联基团连字号和络合物的其它部分分开,并加前缀 μ:

$[(NH_3)_5Cr\text{-}OH\text{-}Cr(NH_3)_5]Cl_5$

μ-hydroxo-bis{penta-amminechromium(III)}chloride

氯化 μ-羟基双五氨络铬(III)

28.5.3. 化学式和命名的一些例子

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ hexa-amminecobalt(III) ion

六氨络钴(III)离子

$[Co(O\cdot NO)_6]^{3-}$ hexanitritocobaltate(III) ion

六亚硝酸根络钴(III)离子

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ hexacyanoferrate(II) ion

六氰络铁(II)离子

$K_3[Fe(CN)_6]$ potassium hexacyanoferrate(III)

六氰络铁(III)酸钾

$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ dichlorotetra-amminecobalt(III)

chloride

氯化二氯四氨络钴(III)

$K[Co(CN)(CO)_2NO]$ potassium cyanodicarbonylnitrosylcobaltate(0)

一氰二羰基氧氮络钴(0)酸钾

$[Co(NH_3)_2(en)_2]Cl_3$ diammine-bis(ethylenediamine) cobalt(III) chloride

氯化二氨双乙二胺络钴(III)

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ trinitrotriamminecobalt(III)

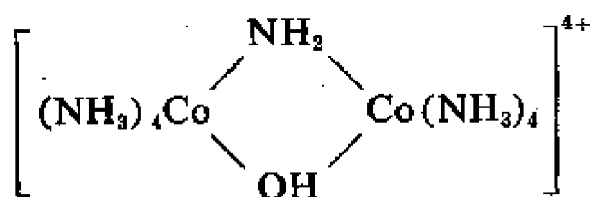
三硝基三氨络钴(III)

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ hexa-ammineplatinum(IV) chloride

氯化六氨络铂(IV)

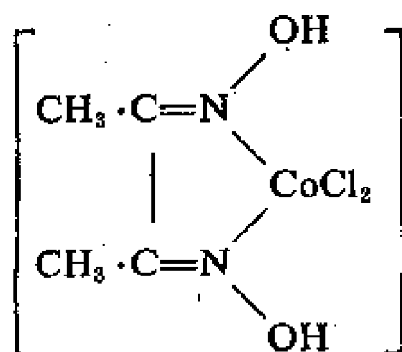
$[CrCl(H_2O)(en)_2]^{2+}$ chloroaquo-bis(ethylenediamine) chromium(III) ion

一氯一水双乙二胺络钴(III)离子



octa-ammine μ-amido-μ-hydroxo-dicobalt(III) ion

μ-氨基 μ-羟基八氨络二铬(III)离子



dichlorodimethylglyoxime-*N*, *N'* cobalt(II)

二氯丁二酮肟-*N*, *N'* 络钴(II)

28.6. 水溶液中的络合物

28.6.1. 水合络合物

盐溶于水中，极少不形成水合离子，只有 ClO_4^- 离子可能是例外。溶解过程的第一步大概是离子的水合，在讨论问题时一般可以认为溶剂化层中水分子数与离子的配位数相符合，虽然事实上并不总是这样。相对说来盐溶液较少呈中性，当 $FeCl_3$ 或 $CuSO_4$ 溶解时，不仅仅有 $Fe(H_2O)_6^{3+}+3Cl_{aq}^-$ 或 $Cu(H_2O)_4^{2+}+SO_{4\,aq}^{2-}$ 生成，因为它们的溶液呈酸性。水合阳离子可作为一种酸，例如：



$$Fe(H_2O)_6^{3+}+H_2O \longrightarrow Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}+H_3O^+$$

在阳离子周围的正电场越强，这种失去质子的过程越易进行。以第 3 周期元素为例说明如下：Na^+ 的静电场是微弱的，它仅能微弱地水合，但随着下列元素周围的静电场相继增强，在酸性溶液中依次形成 $Mg(H_2O)_6^{2+}$、$Al(H_2O)_6^{3+}$、$Si(OH)_4$、$PO(OH)_3$、$SO_3(OH)^-$、ClO_4^-，而在碱性溶液中则形成 $Mg(OH)(H_2O)_5^+$、$Al(OH)_4(H_2O)_2^-$、$SiO_2(OH)_2^{2-}$、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、ClO_4^-。

以上是单核络合物，但溶液中也存在多核阳离子如$Cr_2(OH)_2^{4+}$，现已证明多核络合物常是水解产物。二价汞确实是少数只能形成单核络合物的金属之一，其形式为 $Hg(H_2O)_2^{2+}$、$Hg(OH)(H_2O)^+$、$Hg(OH)_2$。铍主要生成 $Be_3(OH)_3^{3+}$，它可能具有环状结构。三价铁以 $Fe(OH)_2^+$ 和 $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 形式出现，前者是顺磁性的，后者是抗磁性的。

明矾溶解时，离解出 K_{aq}^+、$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $SO_{4\,aq}^{2-}$ 等离子，这对探讨明矾的性质是有启发的。六水合铝离子迅速溶解，在溶解过程中，特别是当温度升高时，由于失去质子而逐步羟基化：

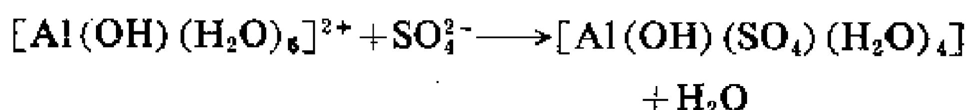


$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}+H_{aq}^+$$



$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} \longrightarrow [Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ +H_{aq}^+$$

在这些水合络合物中，一个水分子可被 SO_4^{2-} 置换：

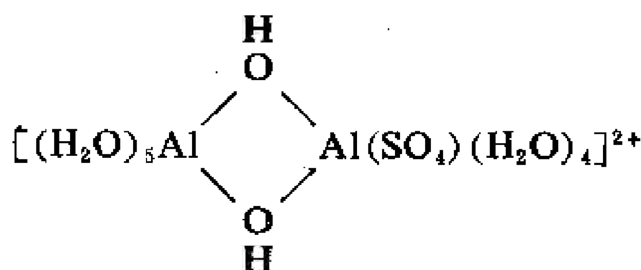


$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow[Al(OH)(SO_4)(H_2O)_4]+H_2O$$

由溶液形成溶胶的过程可能是通过羟基的桥联而引起的：



$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}+[Al(OH)(SO_4)(H_2O)_4]\longrightarrow$$



这种和同它类似的桥联而产生大小不定的聚合物，最后成沉淀析出。当 pH 值升高时，能使可溶的络合物经溶胶转变为沉淀的过程加快。这种沉淀的特性是用水反复洗涤也不能将 SO_4^{2-} 离子完全除去，这是因为 SO_4^{2-} 离子在 Al^{3+} 离子的配位层内占有一位置，而不是仅仅吸附在粒子的表面上。

28.6.2. 稳定常数

在水溶液中，例如以单齿配位体置换出金属阳离子溶剂化层中的水分子时，通常是产生两个或多个络合物之间的平衡。例如：



$$M(H_2O)_n+(n-x)L\rightleftharpoons ML_{(n-x)}(H_2O)_x+(n-x)H_2O$$

反应是分步进行的，每一步都有一个平衡常数：

$$k_1=\frac{a\{M(H_2O)_{n-1}L\}}{a\{M(H_2O)_n\}a(L)}$$

$$k_2=\frac{a\{M(H_2O)_{n-2}L_2\}}{a\{M(H_2O)_{n-1}L\}a(L)}$$

$$k_n=\frac{a(ML_n)}{a\{M(H_2O)L_{n-1}\}a(L)}$$

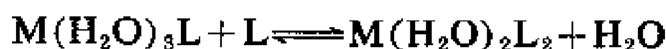
常数 k_1、$k_2\cdots k_n$ 是逐级稳定常数。

对大多数络合物而言，逐级稳定常数值从 k_1 到 k_n 是逐步降低

的，例如在 Cu^{2+}—NH_3 体系中，$\lg k_1=4.3$、$\lg k_2=3.6$、$\lg k_3=3.0$、$\lg k_4=2.3$。这些常数值的降低从统计的观点是可以预料到的。现在考虑下面两个连续平衡：



$$M(H_2O)_4+L \rightleftharpoons M(H_2O)_3L+H_2O$$



$$M(H_2O)_3L+L \rightleftharpoons M(H_2O)_2L_2+H_2O$$

在第一个平衡中，$M(H_2O)_4$ 有四个位置能被 L 置换，但在逆反应中 $M(H_2O)_3L$ 只有一个位置能被水分子所置换。在第二个平衡中，$M(H_2O)_3L$有三个位置可被L置换，但在逆反应中$M(H_2O)_2L_2$只有两个位置可被水分子置换。按照纯统计学来考虑，我们能预料 k_1/k_2 为 $\frac{4}{1}\Big/\frac{3}{2}$，即$2\frac{2}{3}$。因此 $\lg k_2$ 应小于 $\lg k_1$，其比值约为 $\lg 2.66=0.45$。同理，k_2/k_3 的比值可表示为$\frac{3}{2}\Big/\frac{2}{3}=2.25$，等等，这种表示法也可推广到 6 配位的络合物。

逐级稳定常数的乘积，称累积稳定常数 β。

对上述一般形式的例子来说

$$k_1\times k_2\times\cdots\times k_n=\frac{a(ML_n)}{a\{M(H_2O)_n\}\times\{aL\}^n}=\beta_n$$

符号 pk(即 $\lg_{10}k$)和 $p\beta$(即 $\lg_{10}\beta$) 通常列入稳定常数表内。如前面已叙述过的 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络离子，其 $p\beta_4$ 为 $4.3+3.6+3.0+2.3=13.2$。

据统计学论证所得出的逐级稳定常数逐步降低的预言并不是普遍成立的。例如在 Hg^{2+}—Cl^- 体系中，$pk_1=6.74$、$pk_2=6.48$，但 pk_3 和 pk_4 都约为 1.0。pk 值突然大幅度地降低大概是由于$HgCl_2$的几何构型是直线形而 $HgCl_4^{2-}$ 是四面体形。这显然与直线形络合物中 Hg 的 sp 杂化轨道变为四面体形络合物中 sp^3 杂化轨道需要能量有关。

在少数情况下，k 值的通常次序有颠倒的，如 Fe^{2+}-邻二氮杂

非体系就是 k_3 远大于 k_1 和 k_2。第三个配位体分子的加入使得络合物从高自旋 $t_{2g}^4e_g^2$ 构型变成低自旋 t_{2g}^6 构型。伴随着配位场稳定性的增加使得三配位络合物在热力学上特别稳定。

图 28.4 是游离氨浓度不同时，铜(II)的各种水氨络合物在水溶液中的百分含量曲线。例如当游离氨的浓度是 $10^{-1}mol\cdot m^{-3}$①时，溶液中含有三氨约 5%、二氨 45%、一氨 40%。水合铜离子 10%。

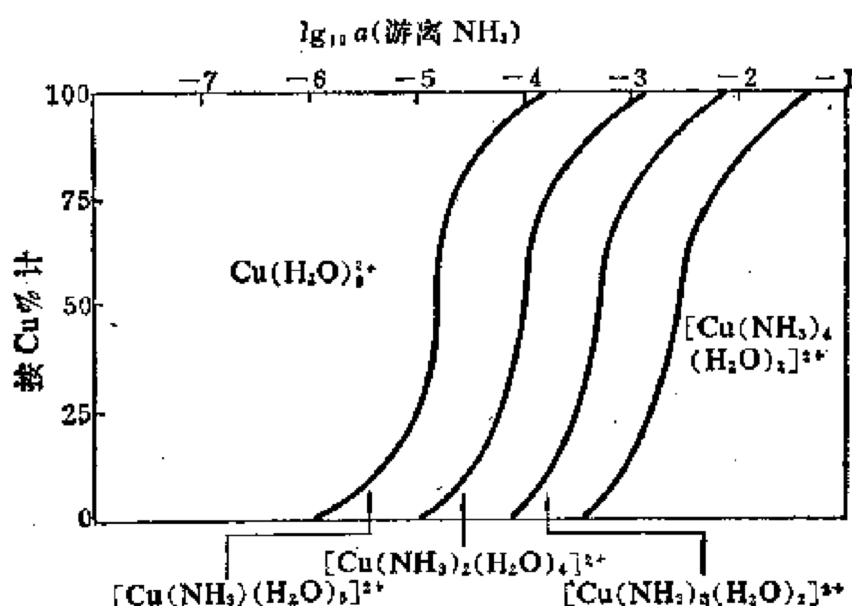


图 28.4. 在不同游离氨浓度② 时各种水氨络铜(II)离子的百分率

稳定常数是从含有各种不同比例的金属离子和配位体在平衡混合物中各物质的浓度计算出来的。加入适量的盐可保持活度系数为常数，通常是加入高氯酸钠，因为 Na^+ 和 ClO_4^- 离子不与络合物的阳离子和配位体作用。不同离子强度时的浓度是外推至离子强度为零时的浓度。可能需要测出每一步中被取代的水分子数，被取代的水分子总数不一定要等于固体络合物中阳离子的配位数。特别是在象水这样的极性溶剂中，配位体不能取代出所有的

① $10^{-1}mol\cdot m^{-3}=10^{-4}mol\cdot l^{-1}$

② 此处活度 a 的单位为 $mol\cdot l^{-1}$。译者注。

溶剂分子。

略去水化作用和电荷，络合物与其阳离子和配位体的平衡表示如下：



$$M+nL \rightleftharpoons ML_n$$

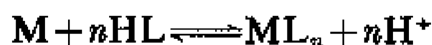
金属的总浓度$[M]_t$（包括溶剂化阳离子和络合物中的）以及配位体的总浓度$[L]_t$(包括游离的和络合物中的)都可以通过分析而得到。络合物浓度$[ML_n]$的测定方法取决于体系的性质。当游离配位体或络离子具有颜色，或者在光谱中某处有合适的吸收谱带时，可以测定其特定波长的光密度，即$\lg\frac{I}{I_0}$(I_0是入射光强度，I是透射光强度)。有时未络合的金属离子浓度可用一个适当的电极通过电动势的测定而得到。也可采用极谱法和萃取法，有时也可以通过 pH 值的测定而得到需要的浓度。

确定反应中有关的化学计量，采用焦伯(Job)的连续变化法：以$[ML_n]$对$[M]_t/\{[M]_t+[L]_t\}$作图，在曲线的极大值处表明有络合物形成，它的组成和极大值的位置相对应。

对于稳定性相当低的络合物，当M和L的比值为曲线所标出的数值时，由于络合物的形成是不完全的，所以，当金属与络合剂的比值改变时，β值发生漂移。但用连续近似法可以得到和真实值十分接近的结果。

用分配法测定[M]，须知金属或配位体在两不互溶溶剂中的分配系数。例如与金属氨合物成平衡的游离氨浓度就可以从与水溶液成平衡的三氯甲烷层中氨的浓度来确定。

当配位体和质子结合时，可建立如下平衡：



$$M+nHL \rightleftharpoons ML_n+nH^+$$

因而

$$\beta=\frac{a\{ML_n\}\times\{a(H^+)\}^n}{a(M)\times\{a(HL)\}^n}$$

平衡时各物质的浓度可从 pH 值的测定而得到。这方法仅当L是

弱酸的阴离子时适用，显然它不能适用于氯离子和相似的离子，因为这些配位体的共轭酸在络合物生成前是完全电离的。

28.7. 影响络合物稳定性的因素

28.7.1. 阳离子周围的静电场

当一种配位体分别与具有两种不同氧化态的金属离子形成络合物时，具有高电荷的金属离子所形成的络合物几乎总是比较稳定，例如六氰络铁(II)离子$Fe(CN)_6^{4-}$，$p\beta_6$为24，而六氰络铁(III)离子$Fe(CN)_6^{3-}$，$p\beta_6$为31.0。若假定配位体受中心离子静电荷的吸引，上述情况是可以理解的，因为Fe(III)离子的体积较小、电荷较多，所以吸引力比体积较大、电荷较少的铁(II)离子强。经测定，已证明第4周期中二价金属离子络合物的稳定性顺序与配位体无关而与金属离子半径有关：

稳定性顺序	Mn^{2+} <	Fe^{2+} <	Co^{2+} <	Ni^{2+} <	Cu^{2+} <	Zn^{2+}
离子半径 M^{2+}/pm	91	83	82	78	69	74

28.7.2. 电荷的分配

若设想络合物的形成是配位体将电子对供给阳离子，并假定这个键是完全无极性的，那么每形成一个键就将有一个单位电荷的转移。在这种情况下，一个正二价离子在六配位时能聚集四个负电荷，其结果将是很不稳定的，不太可能存在。当接近鲍林假设的“电中性”的条件(27.8)，即每个原子的静电荷在$-\frac{1}{2}$和$+\frac{1}{2}$之间时，络合物的稳定性就增大。因此，象Mg^{2+}离子，它的E^0，M^{n+}/M值很负，吸引电子的能力弱，所以与电负性很大的配位原子如氧方能形成最稳定的络合物。在另一极端，贵金属离子具有正的氧化还原电位，易于接受电子，它们与易于极化的给予体原子如硫和

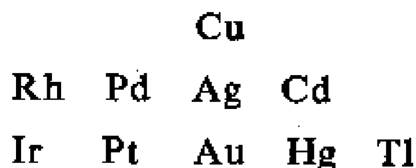
碘形成最强的配价键。

作为接受体的金属离子可分为两类：

(a) 类接受体能与第 2 周期的配位原子 N、O、F 形成它们的最稳定络合物。

(b) 类接受体能与以后各周期的配位原子 P、S、Cl、As、Br、I 形成它们的最稳定络合物。

(b)类接受体在周期表中位于中下部一个近似于三角形的区域内。



这个区域左右相邻元素具有某些(b)类接受体的性质，其它金属和所有在络合物中处于中心原子位置的非金属是(a)类接受体。

(b) 类接受体是具有正的氧化还原电位的金属，易接受电子，它们还具有足够多的 d 电子可用于形成 π-配键。它们与具有空 d 轨道的配位体如 PMe_3、S^{2-} 和 I^-，或与具有空低能量分子轨道的配位体如 CO 和 CN^- 形成的络合物最稳定。

(a) 类接受体对金属离子来说就是硬酸(9.5)，(b)类接受体对金属离子来说就是软酸。

28.7.3. 螯合作用

螯合就是由多齿配位体形成了环，它使络离子的稳定性大大提高。例如，配位数为 6 的 Ni^{2+} 与 NH_3 和 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 所形成的络离子的稳定常数分别为 10^9 和 10^{19}。又如六齿配位体 EDTA 与 Ca^{2+} 所形成的可溶性络离子的稳定性足以完全阻止 Ca^{2+} 从碱性溶液中被草酸根离子沉淀出来。

螯合作用的自由能改变的测定和反应热的测定常表明其熵值大大增加。这是因为在溶剂化的离子中几个溶剂分子被为数较少

的多齿配位体甚至一个多齿配位体所置换的缘故：



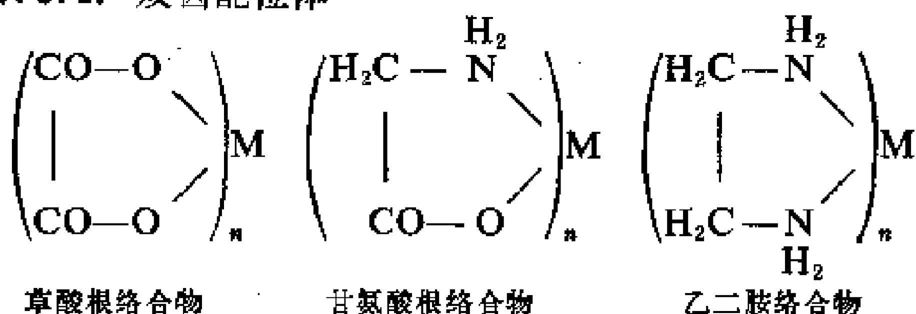
$$M(H_2O)_n + L \rightleftharpoons ML + nH_2O$$

上述反应使溶液中的粒子数增为原来的$\frac{1}{2}(n+1)$倍，当$n>1$时，混乱度就增加。

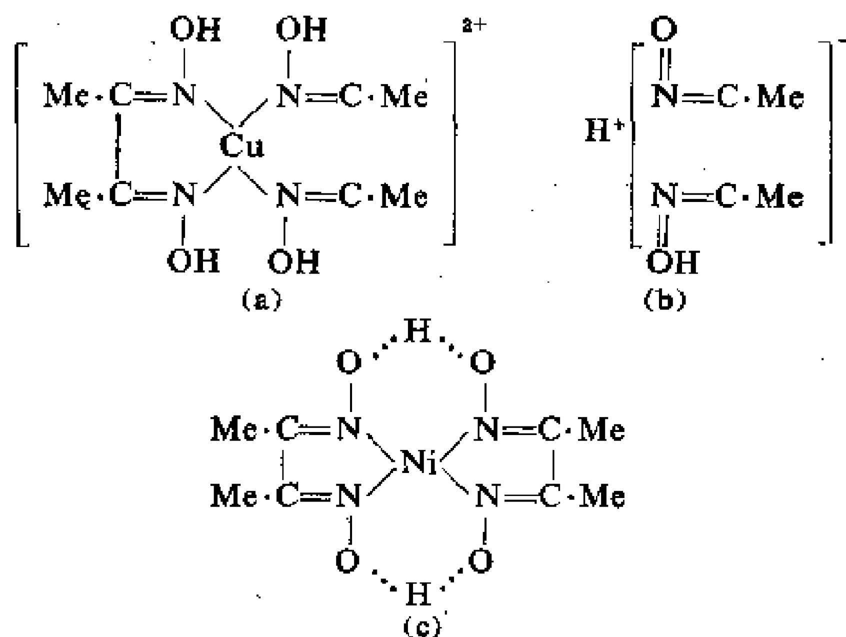
含有螯合配位体的络合物所增强的稳定性称为螯合效应。

螯合环的大小对络合物的稳定性也很重要。环中原子数，若无双键连接，以五个为最好。实例如下文所述。

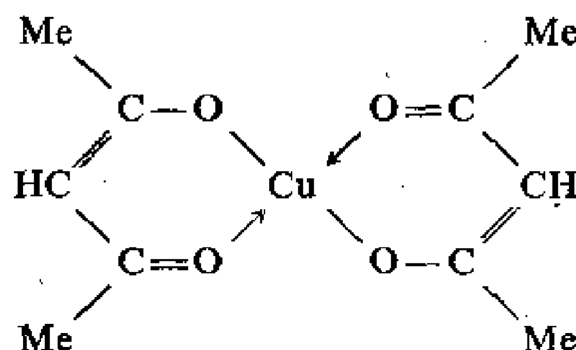
28.7.3.1. 双齿配位体



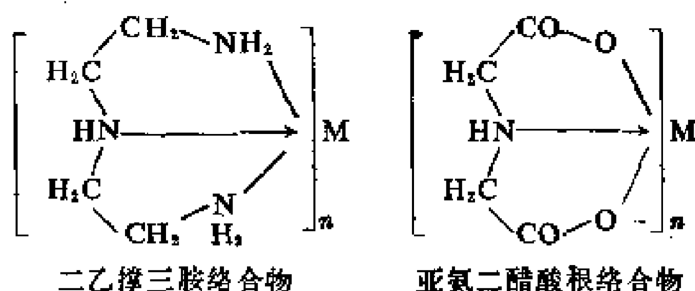
丁二酮肟能以两种方式作为双齿配位体：(i) 以整个分子与一个 Cu^{2+} 离子形成带两个正电荷的双丁二酮肟络铜(II)离子(a)，或(ii)以从丁二酮肟分子电离出的离子(b) 与一个 Ni^{2+} 离子形成不带电荷的双(丁二酮肟)络镍(II)分子(c)：



这类络合物分子的另一个例子是双(乙酰丙酮)络铜(II)：

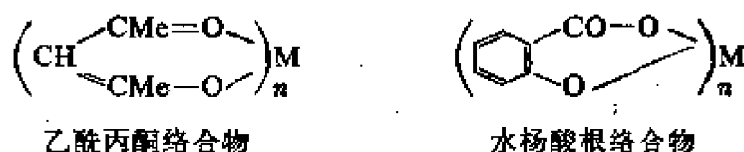


28.7.3.2. 三齿配位体



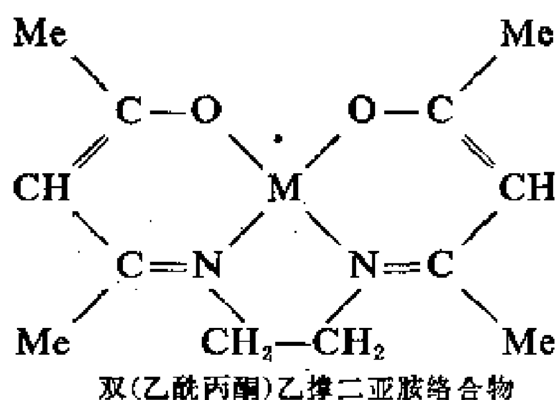
二乙撑三胺络合物　　亚氨二醋酸根络合物

当环中某些原子以双键相连接时，六原子环为最稳定，例如：



乙酰丙酮络合物　　水杨酸根络合物

28.7.3.3. 四齿配位体



双(乙酰丙酮)乙撑二亚胺络合物

在这里具有双键的环是六圆环，而单键环是五圆环的。

某些多齿配位体的空间位阻变形对络合物的稳定性有影响。例如，乙二胺所形成的络合物比它的衍生物 N,N'-四甲基乙二胺

$Me_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NMe_2$ 所形成的络合物稳定。这是由于后者中氮原子把电子供给金属时使那些 Me 基团挤在一起的缘故。

进修读物

L. E. Orgel, An introduction to transition metal chemistry: Ligand field theory, 2nd edition, Methuen, 1966.

M. M. Jones, Elementary co-ordination chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.

M. C. Day and J. Selbin, Theoretical inorganic chemistry, 2nd edition, Reinhold, New York, 1969.

J. Lewis and R. G. Wilkins (Eds.), Modern co-ordination chemistry, Interscience, New York, 1960.

F. Basolo and R. C. Johnston, Co-ordination chemistry, Benjamin, New York, 1964.

F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, The determination of stability constants, McGraw-Hill, New York, 1961.

J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillen (Eds.), Stability constants of metal-ion complexes, The Chemical Society, London, Part I: Organic ligands, 1957; Part II: Inorganic ligands, 1958.

J. J. Fortman, Optical and geometrical isomerization of β-diketone complexes, Co-ord. Chem. Rev., 6 (1971) 331.

G. B. Kauffman, Alfred Werner's research on polynuclear co-ordination compounds, Co-ord. Chem. Rev., 9 (1972—3) 363.

G. B. Kauffman, Alfred Werner's research on structural isomerism, Co-ord. Chem. Rev., 11 (1973) 161.

G. B. Kauffman, Alfred Werner's research on optically active co-ordination compounds, Co-ord. Chem. Rev., 12 (1974) 105.

S. F. A. Kettle, Co-ordination compounds, Nelson, London, 1969.

第二十九章　金属络合物的反应

29.1. 取代反应的种类

在无机化学中，取代反应包括络合物里一个配位体(L)为另一个配位体(Y)所置换的反应，以及一个金属离子(M)为另一个金属离子(M')所置换的反应。在有机化学的术语中，这两类置换反应称为S_N(亲核取代)和S_E(亲电取代)反应，其表达式分别是：



$$ML_n+Y \longrightarrow ML_{n-1}Y+L \qquad (S_N)$$

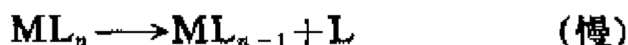


$$ML_n+M' \longrightarrow M'L_n+M \qquad (S_E)$$

虽然S_E反应(例如Hg^{2+}和$[CoCl(NH_3)_5]^+$之间的反应)是人们所知的，但S_E反应一般比S_N反应少得多，所以在这里不准备讨论S_E反应。

现在让我们来叙述S_N反应，首先讨论金属的氧化态不改变的简单的取代反应。在这些反应中，取代过程可认为是作为路易斯酸(9.14)的金属离子(或正离子)和作为路易斯碱的配位体之间的酸-碱反应。

通常公认亲核取代反应有两种不同途径。每一种都包括一个慢速反应步骤和一个快速反应步骤。第一种亲核取代反应的途径可表示为：



$$ML_n \longrightarrow ML_{n-1}+L \qquad (慢)$$



$$ML_{n-1}+Y \longrightarrow ML_{n-1}Y \qquad (快)$$

这就是S_N1(表示单分子亲核取代)机理，或称离解机理。这个反应之所以称为单分子反应，是因为在形成能进一步发生反应的活化络合物(ML_{n-1})时，仅仅只有一种分子(ML_n)参与。由于通常

第一步反应的活化能高，第二步反应的活化能低，所以总反应速率将取决于[ML_n]，而不取决于[Y]。因此，此反应对 ML_n 来说是一级反应，而对 Y 来说则是零级反应(当然，如果还有其他的机理时，反应级数将是复杂的)。在 S_N1 反应中，当生成活化络合物时，则金属的配位数减少。

应当注意，在动力学中的速率方程式是用浓度来表示的，而在热力学中则不同，其平衡方程式系采用相对活度表示。

亲核取代反应的第二种途径也包括两步，可表示为：



$$ML_n + Y \longrightarrow ML_nY \quad (慢)$$



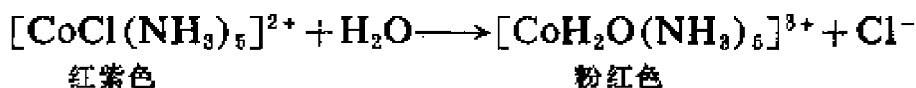
$$ML_nY \longrightarrow ML_{n-1}Y + L \quad (快)$$

这就是 S_N2(双分子亲核取代)机理，或称置换机理。此反应的速率取决于[ML_n]和[Y]两者，事实上，此反应对 ML_n 来说是一级反应，对 Y 来说也是一级反应，所以总的来说是二级反应。活化络合物是通过加合另一个配位体而形成的，而且当活化络合物形成时，金属的配位数增加了。

支持 S_N1 或 S_N2 反应机理的明确的证据通常是难以得到的，因为活化络合物很少能够被直接检出。而且常常有这样一种可能的反应机理即 Y 进入和 L 离开 M 的配位层几乎是同时发生的。

29.2. 测定取代反应速率的方法

对于慢速反应，用通常的分析方法测定反应速率，在时间上是来得及的，例如，对下述置换反应：



$$\underset{红紫色}{[CoCl(NH_3)_5]^{2+}} + H_2O \longrightarrow \underset{粉红色}{[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+}} + Cl^-$$

我们可以用下述方法确定反应的进程：

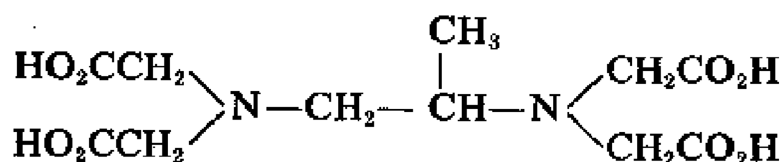
(i) 用化学分析方法测定溶液中的氯离子；

(ii) 观察溶液在适当波长下光密度的变化；

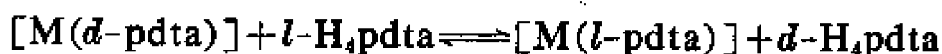
(iii) 观察溶液电导的变化;

(iv) 测定 pH 值; 络离子$[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+}$作为一个酸, $pKa=5.7$。

若络合物是由旋光性配位体所形成, 反应速率可用旋光法测定。化合物 1,2-丙二胺四乙酸(PDTA)(也可写成 H_4pdta):

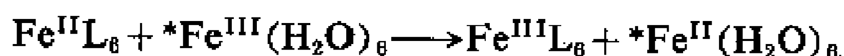


是可拆分的,并且如 EDTA 一样, 可作为五齿或六齿配位体。假如含一种旋光体的金属络合物, 与游离的旋光对映体是以等摩尔混合,则反应进行时旋光度趋近于零,且同分异构体的分布是无规则的:



$$[M(d\text{-pdta})]+l\text{-}H_4pdta \rightleftharpoons [M(l\text{-pdta})]+d\text{-}H_4pdta$$

放射性同位素可用以测定反应速率, 特别是在电子交换反应中,如:



$$Fe^{II}L_6+{}^*Fe^{III}(H_2O)_6 \longrightarrow Fe^{III}L_6+{}^*Fe^{II}(H_2O)_6$$

流动技术(flow techniques), 松驰时间谱(relaxation spectrometry)和宽谱线核磁共振(line broadening n.m.r.)等方法可用于快速反应的研究。

29.3. 影响取代反应速率的因素

取代反应的速率范围很广,并且与下述一些变量有关:

(i) 金属的电荷数;

(ii) 金属离子的电子构型;

(iii) 配位体的特性和几何排列;

(iv) 亲核试剂;

(v) 溶剂;

(vi) 位阻现象对反应的影响。

高电荷的金属离子的取代作用通常比低电荷的等电子离子慢。在 pH=6.3 的水溶液中，由 d-H_4pdta 酸形成的络合物 Mn(d-H_2pdta) 与 l-H_4pdta 酸的反应:



$$Mn(d\text{-}H_2pdta) + l\text{-}H_4pdta \longrightarrow Mn(l\text{-}H_2pdta) + d\text{-}H_4pdta$$

在 293K 时，5 分钟内旋光度下降到零。分子式为 FeHpdta 的 Fe^{III}(象 Mn^{II} 一样，是 d^5 构型)络合物，在同样条件下，两天内与旋光异构酸不发生任何可检出的交换反应。

在配位体置换过程中能很快反应的络合物称为易变络合物，而反应很慢或完全不能反应的络合物称为惰性络合物。不管是动力学惰性还是动力学不稳定性，都取决于反应的活化能，而与反应中各物质的热力学稳定性无关，后一种稳定性取决于物质的生成自由能。对于下述反应:



$$Ni^{2+} + 4CN^- \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

其生成自由能 $\Delta G = -126kJ \cdot mol^{-1}$，但将 $^{14}CN^-$ 加入络合物溶液中置换 $^{12}CN^-$ 时，此置换反应的速率快得不能用通常的放射化学技术所测定。

29.4. 电子构型对取代反应速率的影响

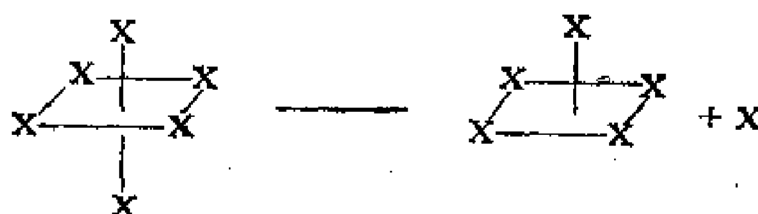
在第一列 d 区元素的八面体络合物中，惰性最大的络合物是那些具有 d^3、d^8 或低自旋 d^6 构型的络合物。具有低自旋 d^4 和 d^5 构型的络合物是相当易变的络合物，而且 d 电子的所有其它排布都与动力学不稳定性有关。就电子构型来说，第二列和第三列 d 区元素与第一列元素相似，可是这些络合物一般比第 4 周期金属的络合物要稳定些。

为了解释这些结果，巴索罗(Basolo)和皮尔逊(Pearson)(1958)计算了当一个特定的八面体络合物在取代反应中转变为最

可能形成的活化络合物时，配位场稳定化能发生的变化。

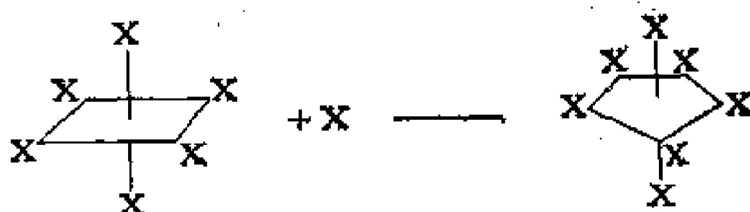
首先考虑一个 d^n 的八面体体系，这种八面体络合物可按 S_N1 机理转变为正方锥体的活化络合物。在八面体和正方锥体的环境中各种高自旋 d^n 体系的 LFSE(配位场稳定化能)列在表 29.1 中。表中同时列出了假设反应过程中 Δ_0 不变情况下，由八面体形成正方锥体络合物时 LFSE 的变化。

表 29.1 在下述过程中配位场稳定化能(LFSE)的变化



高自旋络合物的电子构型	(a)八面体络合物的LFSE	(b)正方锥体络合物的LFSE	差(b-a)
d^0	0	0	0
d^1、d^6	$0.400\Delta_0$	$0.457\Delta_0$	$+0.057\Delta_0$
d^2、d^7	$0.800\Delta_0$	$0.914\Delta_0$	$+0.114\Delta_0$
d^3、d^8	$1.200\Delta_0$	$1.000\Delta_0$	$-0.200\Delta_0$
d^4、d^9	$0.600\Delta_0$	$0.914\Delta_0$	$+0.314\Delta_0$
d^5、d^{10}	0	0	0

当形成正方锥体活化络合物时，d^3 和 d^8 离子的稳定化能要降低，而其他离子的稳定化能或者没有变化或者增加。如果我们假设 LFSE 的改变是确定活化络合物形成速度的重要因素，就可以预计：d^3 和 d^8 体系是惰性的，而所有其他的 d^n 体系都是不稳定的。类似的计算可用于下述过程：



在这里，活化络合物是一个五角双锥体。当此活化络合物形成时，d^3 和 d^8 体系的 LFSE 损失 0.426Δ_0，再一次表明 d^3 和 d^8 体系是惰性的。在这种情况下，d^4 和 d^9 体系的 LFSE 也略有损失，但所有其他 d^n 体系是不稳定的。

关于低自旋络合物，与前面类似的计算预示 d^6 体系应是十分惰性的络合物，而 d^4 和 d^5 体系也是相当惰性的络合物。因此，根据配位场的稳定化作用，可以说明已知的关于络合物的不稳定性随电子构型不同而变化的情况。

29.5. 惰性取代基对取代反应① 机理的影响

人们已经测定了一系列络合物$[CoClXen_2]^+$($X=NH_2$、OH、Cl、NCS、NO_2)的酸性水解(在 $pH<3$ 时络合物和溶剂水之间的反应)的反应速率。对于下述反应



$$[CoClXen_2]^+ + H_2O \longrightarrow [CoX(H_2O)en_2]^{2+} + Cl^-$$

其速率常数，随着 X^-吸引电子能力的下降而降低：

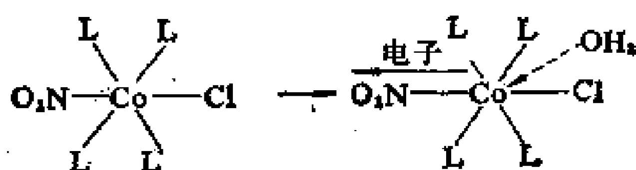


$$NH_2^- > OH^- > Cl^- > NCS^- > NO_2^-$$

象 NH_2 这种碱性基团倾向于给出其 p 电子而与金属形成 π 键。这样就发生了使金属原子上的正电荷降低的效应，结果在络合物$[CoClXen_2]^+$中 Co-Cl 键变得容易破裂。而且，π 键又使此时形成的配位数为 5 的中间体变得稳定。这两种效应都随着配位体 OH^-、Cl^-和 NCS^-碱性的降低而减弱。但是，在 X 是 OH 或 Cl 的情况下，无疑还是有利于 S_N1 的反应机理。

然而 NO_2^- 配位体不同，它倾向于拉电子，这时通过形成配位数为 7 的络合物，以促成 S_N2 反应。

① 原文为置换反应，按内容应为取代反应。译者注。



29.6. 配位体的立体化学排列的影响

下列物质顺式异构体的酸性水解反应



顺式$[CoCl(OH)en_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(OH)H_2Oen_2]^{2+} + Cl^-$

要比反式异构体的酸性水解反应快得多。其活化能小 $35kJ\cdot mol^{-1}$ 左右。人们认为这是由于配位体 OH^-对要离开的基团 Cl^-是顺式的，它处在通过 π 键把电子供给金属空轨道的最有利位置。吸电子的配位体如 NO_2 则不形成这样的 π 键，因此，这些络合物的反式异构体的水解较快。

惰性的给电子配位体的位置也能影响反应产物的几何构型。对于顺式和反式$[CoX(NCS)en_2]^+$($X=Cl$ 或 Br)的酸性水解，反应速率常数 k、活化能 E、和产物中顺式$[Co(NCS)H_2Oen_2]^{2+}$的百分数表示如下：

	k/s^{-1}(298K)	$E/kJ\cdot mol^{-1}$	顺式产物%
顺式Cl化合物	1.1×10^{-5}	87	100
反式Cl化合物	5×10^{-8}	127	~60
顺式Br化合物	2.3×10^{-5}	97	100
反式Br化合物	5×10^{-7}	126	~70

当 NCS 基团对卤素是顺式时，两个配位体的轨道有足够多的重叠，以便电子指向原来键合 M 和 X 的电子所腾出的空间，而金属周围的电子不需要重排。结果形成正方锥体过渡状态并保留原来的构型。

但是，假如是反式 NCS 基团提供电子去填充空轨道，产物的

构型必须变成三角双锥体或畸变的正方锥体；反应活化能也高，原来的构型也不能保留。

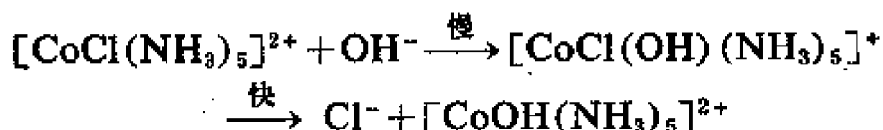
29.7. 亲核试剂对取代反应速率的影响

29.7.1. 八面体络合物

根据钴氨络合物的碱性水解的研究(在 pH>10 的水溶液中的水解)曾试图建立亲核试剂反应活泼性的递增顺序。这些反应速率通常比在酸性水解中快一百万倍，并且总反应级数通常以动力学二级反应出现：

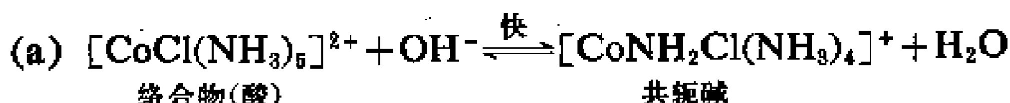
$$\text{反应速率} \propto [OH^-][\text{钴氨络合物}]$$

一种解释认为是 S_N2 反应机理起了作用。例如：



$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \xrightarrow{\text{慢}} [CoCl(OH)(NH_3)_5]^+ \xrightarrow{\text{快}} Cl^- + [CoOH(NH_3)_5]^{2+}$$

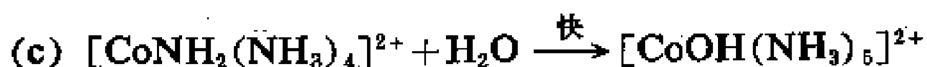
但是，S_N1CB(共轭碱的单分子亲核取代)反应机理也同样能说明氨络钴碱性水解反应的总级数：



(a) $\underset{\text{络合物(酸)}}{[CoCl(NH_3)_5]^{2+}} + OH^- \overset{\text{快}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{共轭碱}}{[CoNH_2Cl(NH_3)_4]^+} + H_2O$



(b) $[CoNH_2Cl(NH_3)_4]^+ \xrightarrow{\text{慢}} [CoNH_2(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$



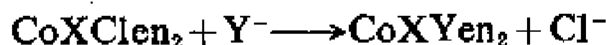
(c) $[CoNH_2(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \xrightarrow{\text{快}} [CoOH(NH_3)_5]^{2+}$

决定总反应速率的(b)步的速度和[共轭碱]有关。假如平衡方程(a)的平衡常数为 K，那么

$$[\text{共轭碱}] = K[\text{络合物}][OH^-]$$

即(b)步速率正比例于[络合物][OH^-]。

因此，S_N2 和 S_N1CB 两种反应机理都得出二级动力学反应，并且在水溶液中有相同的产物，但是在非羟基溶剂中将得到不同的产物。对下述反应



$$CoXClen_2 + Y^- \longrightarrow CoXYen_2 + Cl^-$$

(X＝惰性配位体, Y＝NO_2、N_3或CNS)已经发现：在二甲基亚砜中，这个反应是慢的，但有少量OH^-存在时反应就快，虽然在两种情况下产物相同。并且，这个反应的速率取决于$[OH^-]$，而不取决于[Y]，或Y的性质。这些结果支持了在最初生成配位数为5的$CoXen_2$，然后它又很快与Y反应的这种观点。$S_N1\ CB$机理应导致顺、反异构体进行较大程度的重排，这与实验结果是一致的：



反式$[CoBr(NCS)en_2]^+ \longrightarrow [CoOH(NCS)en_2]^+$　81%



顺式$[CoCl(NO_2)en_2]^+ \longrightarrow [CoOH(NO_2)en_2]^+$　34%

因此打算找出一种适用于八面体络合物的亲核反应活泼性的标度证明也就失败了，然而对于正方形络合物建立这样一个顺序将是可能的。

29.7.2. 正方形络合物

所谓正方形络合物在大多数溶剂中实际上是通过溶剂化作用产生的畸形八面体(图29.1)。溶剂分子S是不稳定的，并且能为更易接近M的亲核试剂所置换，同时使在正方形平面内的一个配位体被排挤出去。

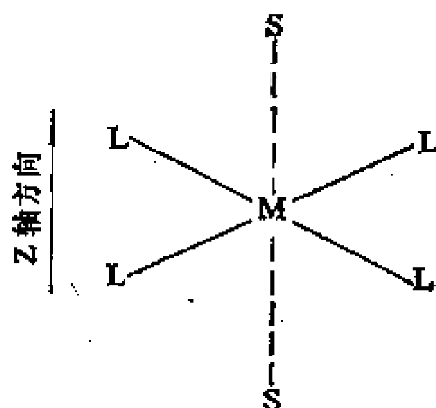
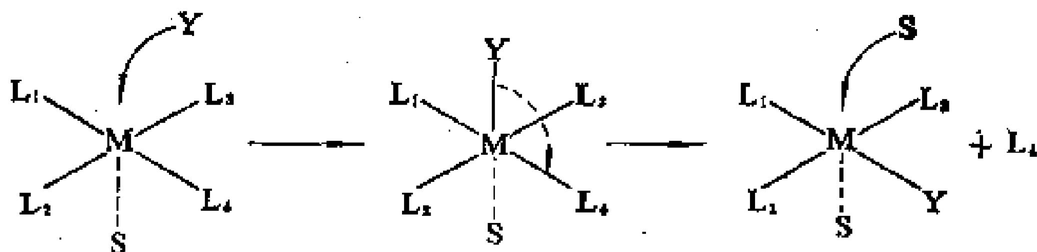


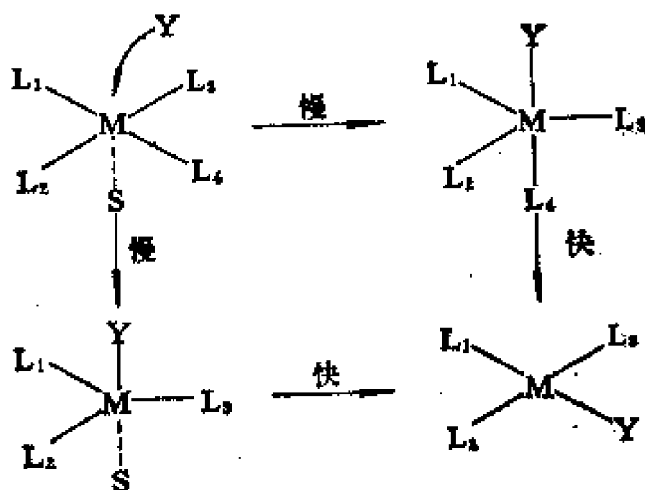
图29.1. 由于溶剂分子进入配位层，正方形络合物转变为四方晶系的畸形八面体(M—S距离较长；dz^2是在典型正方形络合物中包含2个电子的轨道)

上述反应有两种可能机理：第一种包括形成一个正方锥体的活化络合物，再从其中挤出最不稳定的配位体(L_4)：

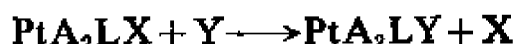


第二种机理包括形成一个5配位的三角双锥体活化络合物，可用

下面两步中的任一步表示:



PtA_2LX 型的 Pt^{II} 和 Pd^{II}络合物的实验结果表明,反应:



$$PtA_2LX + Y \longrightarrow PtA_2LY + X$$

的速率规律具有下述的普遍形式:

$$\text{速率} = k_1[\text{络合物}] + k_2[Y][\text{络合物}]$$

实际上,k_1 可看作是络合物和溶剂之间的 S_N2 反应的一级速率常数。对于不同的亲核试剂(Y),根据其 k_2 值可以把它们对铂反应活泼性按下列次序排列:



$$OH^- < Cl^- < Br^- \sim NH_2 < \text{苯胺} < \text{吡啶}$$



$$< NO_2^- < N_3^- > I^- \sim SCN^- \sim \text{硫脲}$$

这个次序,虽然从一种 Pt^{II} 络合物变到另一种 Pt^{II} 络合物时稍有变动,但与这些基团(OH^-除外)对典型的有机物质(如卤代烷)的反应活泼性次序是类似的。

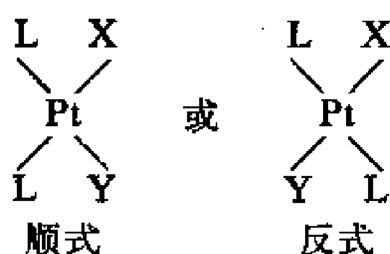
29.8. 在络合物中已有配位体的影响,反位效应

在四方形络合物中,例如 Pt^{II} 的一些络合物,配位体的置换反应有一些特点。对于下述反应:



$$PtL_3X + Y \longrightarrow PtL_2XY + L$$

反应产物可具有下面两种定向中的任一种。



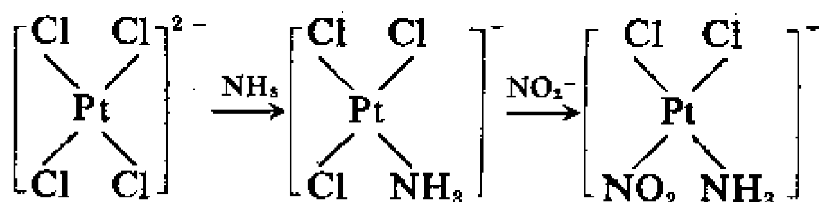
实验表明：顺式和反式异构体的比例取决于配位体X的性质。不同的配位体把进来的亲核配位体优先地定向在自己的反式位置上的能力是不同的。

一般配位体的反位效应强度次序是：

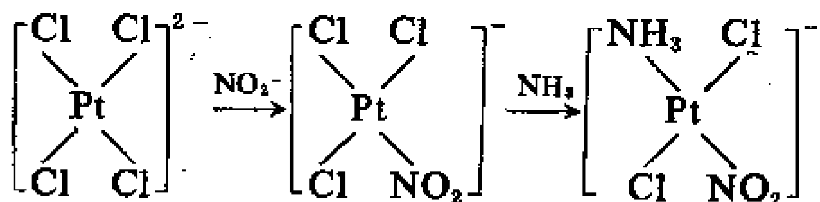


$$H_2O < OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < I^- \sim NO_2^- \ll CO \sim C_2O_4 \sim CN^-$$

反位效应的发现使许多铂络合物的合成得到理论上的说明。顺式 $PtCl(NO_2)(NH_3)^-$ 就是先用氨作用于 $PtCl_4^{2-}$，然后再与亚硝酸盐作用而得。



颠倒加入试剂的次序就得到反式异构体反式 $PtCl_2(NO_2)(NH_3)^-$。这是因为 NO_2^- 是比 Cl^- 反位效应更强的配位体，而 NH_3 则比 Cl^- 弱。



配位体的反位效应特性有两个近似的解释，但它们不是彼此排斥的。第一个是热力学的近似解释。一个体积大、易极化的配位体，例如I，被中心原子上的正电荷作用变形后，可以想象它也使中心原子本身在某种程度上极化，于是减弱了中心原子和对面配位体之间的化学键。

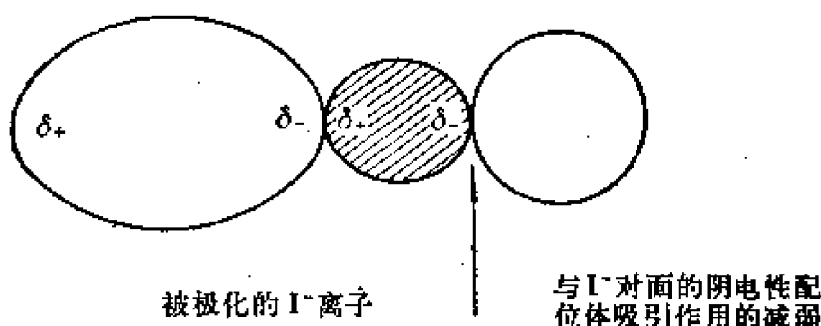
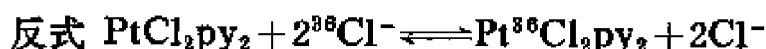


图 29.2. 被高度极化的配位体所诱导产生的金属离子的极化作用（符号只表示极化作用效应，中心原子通常带正电荷，配位体是电子给予体）

第二种是动力学的近似解释，并且假设是一个 S_N2 反应。它应用了这样一个概念，即通过 $d_\pi—p_\pi$ 或 $d_\pi—d_\pi$ 键，配位体能接受从金属反馈的电子，使处在金属原子另一边上的化学键上方或下方的电子密度降低，为亲核试剂的进攻而敞开着位置。这个观点与乙烯在反位效应序列中排在高的位置是颇为一致的，因为这个配位体没有强的静电效应。然而，现在要建立一个全面性理论的实验根据还不充分。

29.9. 溶剂的影响

下述同位素的交换反应在许多溶剂中进行过研究：



$$\text{反式 } PtCl_2py_2 + 2{}^{36}Cl^- \rightleftharpoons Pt{}^{36}Cl_2py_2 + 2Cl^-$$

结果表明，上述反应的速率方程：

$$速率 = k_1[络合物] + k_2[Cl^-][络合物]$$

中，根据溶剂对 k_1 和 k_2 的影响，可将溶剂分成两类。在水、乙醇、二甲基亚砜和亚硝酸甲酯中，反应速率几乎与$[Cl^-]$无关，即 $k_1 \gg k_2[Cl^-]$。但是，在四氯化碳、苯、叔丁醇、1,2-二氯乙烷和乙酸乙酯中，就游离的氯离子来说，这反应是一级反应；即 $k_2[Cl^-] \gg k_1$。象早已解释过的，k_1 可以看作是络合物和溶剂之间的 S_N2 反应的速度常数。

通常，第一类溶剂是强的配位体并且是离子化溶剂，第二类溶剂是弱的配位体，不能促进电离作用。看来二价铂络合物将受到水和乙醇这类溶剂的亲核进攻，但不受苯和四氯化碳的作用。这些配位溶剂分子都具有空轨道，能与Pt^{II}中已填满的d_{z^2}和d_{yz}轨道成键。所以，这些溶剂的给电子氧原子能够更紧密地接近Pt，从而创造了有利于氯离子被取代的条件。

29.10. 置取代反应中的位阻效应

在Pt^{II}络合物的某些反应中，其分子平面上方和下方溶剂化的重要性，由在平面内的配位体上的基团对这些位置所产生的阻碍作用所证实(图 29.3)。

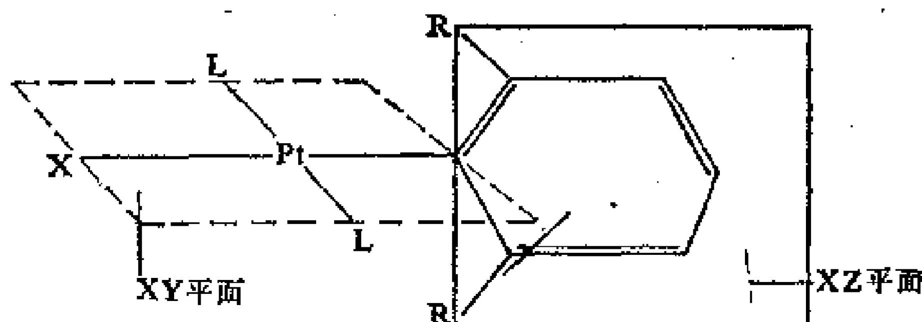


图 29.3. 在 Pt 平面上下的 R 基团空间阻碍溶剂分子的接近

当基团R对铂的空间屏蔽作用增大时，反应速率明显地降低。

在 298 K 时，在乙醇中的一些反应可以作为例子：



反式$[PtRCl(PEt_3)_2]+py \longrightarrow$反式$[PtRpy(PEt_3)_2]^+ + Cl^-$

此反应的速度常数k_1是：

	k_1/秒$^{-1}$
R=苯基	3×10^{-5}
R=邻二甲苯基	6×10^{-6}
R=三甲基苯基	1×10^{-6}

对于类似的Pd^{II}和Ni^{II}络合物也观察到相似的，甚至更明

显的空间效应。

29.11. 四面体络合物的反应

四面体络合物一般是不稳定的，对它们所进行的动力学研究也相对地少些。Si、Ge 和 Sn 的四面体络合物的置换反应机理与碳的化合物的置换反应机理不同，Si、Ge、Sn 原子的配位数是容易扩大的，它们消耗很少能量就能形成五配位体的中间体。这些反应的主要机理是 S_N2。因此，对于 R'R''R'''SiX 型硅的旋光化合物，一些取代反应完全保留原来的构型，另一些其构型完全颠倒过来了。如若反应是 S_N1 的话，在此情况下就会发生外消旋作用。

看来溶剂分子参与了四面体络合物的一些反应。例如，二茂钛(IV)的卤化物是畸变四面体结构，它在苯或四氢呋喃中与离子型卤化物反应：



$$(C_5H_5)_2TiBr_2+2R_4NCl \longrightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2+2R_4NBr$$

其反应速率与[R_4NCl]成正比，指明此反应是 S_N2 过程。但是用 LiCl 代替氯化季铵时，反应速率不取决于[LiCl]，并且较慢。可能确定速率的一步是溶剂分子的亲核置换反应。

29.12. 金属络合物的光化学

金属—配位体体系通常呈现出两种吸收带：

(i) 高强度紫外线的吸收带，这是电子转移引起的结果。

(ii) 在可见光区域的低强度吸收带，是由于 d—d 跃迁的结果。

因此，用紫外线照射将加强氧化还原过程，而可见光将引起电子激发到反键轨道，使金属和配位体间发生排斥，所以可见光能促进取代反应。

有证据说明 Co^{III} 络合物中在电荷转移谱带中的吸收导致 Co^{III} 还原到 Co^{II}，而 d—d 转移谱带中的吸收则导致取代反应。在水溶液中 $[CoNCS(NH_3)_5]^{2+}$ 的还原反应和取代反应(水合作用成 $[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+}$)之比，在 370 nm(紫外线)下是 2.1，但是在 550 nm(可见光)下，仅仅只有 0.24。

29.13. 氧化还原反应

让我们考虑 Co(III)和 Cr(II)络合物生成 Co(II)和 Cr(III)络合物的反应。它们氧化态的改变指明有一个电子转移:



$$Cr^{II} \longrightarrow Cr^{III} + e$$

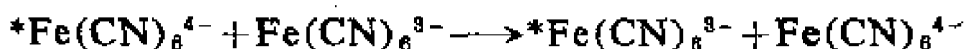


$$Co^{III} + e \longrightarrow Co^{II}$$

在溶液中，各种物质间的电子转移有两种公认的机理。一种是外层机理，电子简单地从一种物质跳到另一种物质，金属的配位层完整地保留。另一种是内层机理，氧化剂和还原剂在反应过程中的某个阶段，通过桥联的分子、原子或离子彼此相连，电子通过这种桥联基团而传递。

29.13.1. 外层反应

下述反应



$$^*Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-} \longrightarrow {}^*Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_6^{4-}$$

是一个非常快的反应。其中 *Fe 代表放射性标记铁原子。但是铁氰根离子和亚铁氰根离子在动力学上都是惰性的，它们在含有 CN^- 的溶液中交换氰根配位体是非常慢的。上述氧化还原反应是如此地快，而两个络合物的取代反应却是如此地慢，这一事实就排除了通过桥联活化络合物交换电子的可能性，因为形成这样一个活化络合物本身正好就是一个取代反应。这个反应的另外一种可能性是电子直接从一个原封未动的配位层转移到另一个配位层。即使有一个反应物是不稳定的，而如果另一个反应物不能提供一

个合适的位置来接纳那个不稳定反应物的金属离子时，则外层机理较为合适。因此，尽管 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ 不稳定，用 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ 还原 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的反应看来象是一个外层反应，配位的氨分子并不提供未共有的电子和 Cr^{2+} 连结。通常，在离子组成不变时，外层反应就每一个反应物来说，属一级反应。然而，盐效应是重要的。放射性铁从 $^*Fe(CN)_6^{4-}$ 交换到 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的变化，在 Me_4N^+ 盐中比在 $^nPr_4N^+$ 盐中快三十倍。

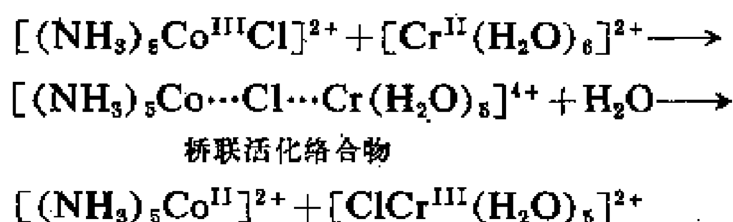
对于电子转移机理，关键性的条件是氧化剂和还原剂有类似结构。根据弗蓝克-康登(Franck-Condon)原理：电子运动与原子比较起来是那样的快，以致于当电子转移时，测得原子重排是不可能的。假如电子从 $Fe(CN)_6^{4-}$ 离子转移到 $Fe(CN)_6^{3-}$ 离子，结果就将使 $Fe(CN)_6^{4-}$(Fe—C 键太短) 和 $Fe(CN)_6^{3-}$(Fe—C 键太长)两个络合物都处在高能态。这样一来，上述过程将创造出能量，因此这样描述的机理是不正确的。很清楚，在发生电子跳动以前必须发生键长的重新调整。缩短上述 Fe^{II} 化合物中的化学键和加长 Fe^{III} 化合物中的化学键所需要的活化能很小，因为这两个阴离子的几何结构是类似的。

又如在 MnO_4^{2-}—MnO_4^- 以及 $IrCl_6^{3-}$—$IrCl_6^{2-}$ 的互变中，二者的络合物又都是惰性的，交换速率比可能用离解和原子的转移来解释的速率快得多。

然而，当两个离子的几何形状或金属—配位体间的距离长短很不同时，它们之间的电子交换反应通常是慢的。例如 $Co(NH_3)_6^{2+}$ 和 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 虽然二者都是八面体，但这两个络合物中 Co—N 间的距离和钴原子周围的电子构型(分别为 t_{2g}^5、e_g^2 和 t_{2g}^6)都十分不同，发生反应前二者都必须变化，这就是这种氧化还原反应缓慢的原因。

29.13.2. 内层反应

为了证明一个氧化还原反应的过程是按内层机理进行，必须有下面两个证据中的一个，即个别的配位体从一个配位层转移到另一个配位层，或者形成了双核中间体。用六水络铬(II)离子还原单取代钴(III)氨络合物的一系列出色的实验表明了配位体的转移。然而，$Cr(H_2O)_6^{2+}$离子是不稳定的；与水交换反应的半周期约是一纳秒。但是当正二价铬离子被氧化后，含铬(III)(d^3)的产物是惰性的。$[(NH_3)_5CoCl]^{2+}$和$Cr(H_2O)_6^{2+}$间的反应是非常快的，并且几乎所有三价铬都以$Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$出现。此外，假如溶液中存在游离的放射性Cl^-离子，所得铬的络合物中也只带非常少的放射性。所以在上述氧化还原过程中，氯原子直接从Co转移到Cr，不是通过溶剂转移的。从这些实验结果出发，人们提出这样一个反应机理：



$$[(NH_3)_5Co^{III}Cl]^{2+}+[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}\longrightarrow$$

$$\underset{\text{桥联活化络合物}}{[(NH_3)_5Co\cdots Cl\cdots Cr(H_2O)_5]^{4+}}+H_2O\longrightarrow$$

$$[(NH_3)_5Co^{II}]^{2+}+[ClCr^{III}(H_2O)_5]^{2+}$$

因为高自旋的d^7Co^{II}络合物是不稳定的，并且在酸性溶液中很快水解成$Co(H_2O)_6^{2+}$，所以五氨络钴(II)络合物很快就被破坏。

这种反应机理对于$Cr(H_2O)_6^{2+}$与能提供适当桥联基团的Co(III)和Cr(III)络合物之间的反应，看来是普遍的，同时对于铁(III)、钒(III)的一些络合物也适用。其他在个别情况下，证明是用内层反应的还原剂有$V(H_2O)_6^{2+}$、$Fe(H_2O)_6^{2+}$和$Co(CN)_5^{3-}$。

研究了几种不同的Co(III)的络合物$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$被Cr^{II}还原的反应，证明配位体X是从Co(III)转移到Cr(II)，其中X=NCS^-、N_3^-、PO_4^{3-}、$CH_3CO_2^-$、Cl^-、Br^-和SO_4^{2-}。但它们的反应速率是不同的，例如，$X=Br^-$时就比$X=Cl^-$时反应要快。可推测到能为电子转移提供最好途径的离子反应最快。有趣的是，通

常含双键配位体系(即离域 π 电子)的有机配位体传导电子的能力特别好,因此络合物

$$[(NH_3)_5Co-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH]^{2+}$$

能很快地被 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ 还原,而

$$[(NH_3)_5Co-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH]^{2+}$$

的还原就较慢。

反应物和产物的电子构型,对确定反应过程是内层机理还是外层机理常常是重要的。V_{aq}^{2+} 与氧化剂,例如 $Co^{III}(NH_3)_5L$ ($L=H_2O$、Cl、NH_3) 的反应与其说是桥联络合物机理(如在 Cr_{aq}^{2+} 的氧化中表现的),不如说是通过外层络合物机理进行的。在 V_{aq}^{2+} 上的 t_{2g} 电子发生转移,同时它的轨道和氧化剂上的轨道重叠。但 Cr_{aq}^{2+} 上被转移的电子在 e_g 轨道上,处在与接受轨道不好重叠的位置,因此,为以桥联的方式转移电子提供了能量较低的途径。然而当上述配位体 L 是 $C_2O_4H^-$ 时,$V(H_2O)_6^{2+}$ 还原 Co^{III} 络合物的反应是通过内层反应机理。草酸根中的低能量 π 键轨道,通过内层活化络合物的方式能和具 π 对称的 V^{II} 的给电子轨道相结合。

双核中间产物有时能够鉴定出来。钌(III)(d^5)在 π 轨道上有电子空位,所以,当它与桥联配位体形成 Ru—L 键时,这个络合物丝毫不象含 Co^{II}—L 键的络合物(在此络合物中转移的电子占据 σ^* 反键轨道)所表现的那种不稳定性。当Ru(III)作为氧化剂时,常常可以看到双核中间体。

有一些水合离子反应的最可能机理是氢原子的转移。这有间接的证明。如 $^{59}Fe(H_2O)_6^{2+}$ 和 $FeOH(H_2O)_5^{2+}$ 之间的反应,在 H_2O 中比在 D_2O 中约快一倍,这是在H原子必须移动的反应中它们速率的通常比值,例如,碱金属与 H_2O 和 D_2O 反应速率常数之比 k_H/k_D 就是这样。

进修读物

R. G. Wilkins, Mechanisms of ligand replacement in octahedral nickel (II) complexes, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 408.

M. L. Tobe, Base hydrolysis of octahedral complexes, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 377.

J. Halpern, Oxidative-addition reactions of transition-metal complexes, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 386.

R. F. Heck, Addition reactions of transition-metal compounds, Acc. Chem. Res., 2 (1969) 10.

F. Basolo and R. G. Pearson, Mechanisms of substitution reactions of metal complexes, Adv. Inorg. and Radiochem., 3 (1961) 1.

A. G. Sykes, Further advances in the study of mechanisms of redox reactions, Adv. Inorg. and Radiochem., 10 (1967) 153.

F. R. Hartley, The *cis*-and *trans*-effects of ligands, Chem. Soc. Rev., 2 (1973) 163.

F. Basolo and R. G. Pearson, Mechanism of inorganic reactions, 2nd edition, Wiley, New York, 1967.

H. Taube, Electron transfer reactions of complex ions in solution, Academic Press, New York, 1970.

R. F. Gould (Ed.), Reactions of co-ordinated ligands, Amer. Chem. Soc., 1963.

L. E. Bennett, Metalloprotein redox reactions, Prog. Inorg. Chem., 18 (1973) 1.

第三十章 镧系元素 钪和钇(IIIA族)

30.1. 镧系元素的电子层结构和通性

镧系元素(以通用符号 Ln 表示)的电子构型具有相同的 $6s^2$ 和占有情况不同的 4f 亚层，虽然镧本身在基态时没有 f 电子，但和它后面各元素极为相似，所以将它作为镧系元素对待。人们历来称它们为希土元素，也叫做内过渡元素，这是因为在这些原子中，5s、5p 和 6s 填满电子后才在第四电子层中的 4f 上逐渐填充电子。由于电子数的变化是在这种内层，所以这些元素在化学性质上非常相似。

表 30.1 镧系元素

名 称	符 号	Z	电子构型	丰度/p.p.m.
镧	La	57	$5d^1\ 6s^2$	18.3
铈	Ce	58	$4f^1\ 5d^1\ 6s^2$	46.1
镨	Pr	59	$4f^3\ 6s^2$	5.5
钕	Nd	60	$4f^4\ 6s^2$	23.9
钷	Pm	61	$4f^5\ 6s^2$	0.0
钐	Sm	62	$4f^6\ 6s^2$	6.5
铕	Eu	63	$4f^7\ 6s^2$	1.1
钆	Gd	64	$4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	6.4
铽	Tb	65	$4f^9\ 6s^2$	0.9
镝	Dy	66	$4f^{10}\ 6s^2$	4.5
钬	Ho	67	$4f^{11}\ 6s^2$	1.1
铒	Er	68	$4f^{12}\ 6s^2$	2.5
铥	Tm	69	$4f^{13}\ 6s^2$	0.2
镱	Yb	70	$4f^{14}\ 6s^2$	2.7
镥	Lu	71	$4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	0.8

它们性质上的微小差别，主要是由"镧系收缩"引起的。因为核内每增加一个质子，相应进入 4f 亚层的电子却太分散，不象定域程度更高的内层电子那样能有效地屏蔽核电荷，所以随着镧系元素原子序数的增加，原子核对最外层电子的引力就不断地增大，这就使得原子体积从镧到镥依次减小。三价阳离子的收缩是十分规则的，从 La^{3+} 的 106 pm 收缩到 Lu^{3+} 的 85 pm。图 30.1A 所示金属半径，虽然总的趋向是减小，但 Eu 和 Yb 的半径比其余原子的要大得多。它们是形成二价阳离子的倾向最大的两个镧系元素。在固体中，这两种原子可能只将两个电子给予导带，而所形成的 2+ 离子和其余镧系金属的 3+ 离子相比，其半径较大、离子间的结合力较弱。金属铕和镱，与表中相邻的金属比，显然具有较低的密度，较低的熔点(图 30.1B)和较低的升华能。

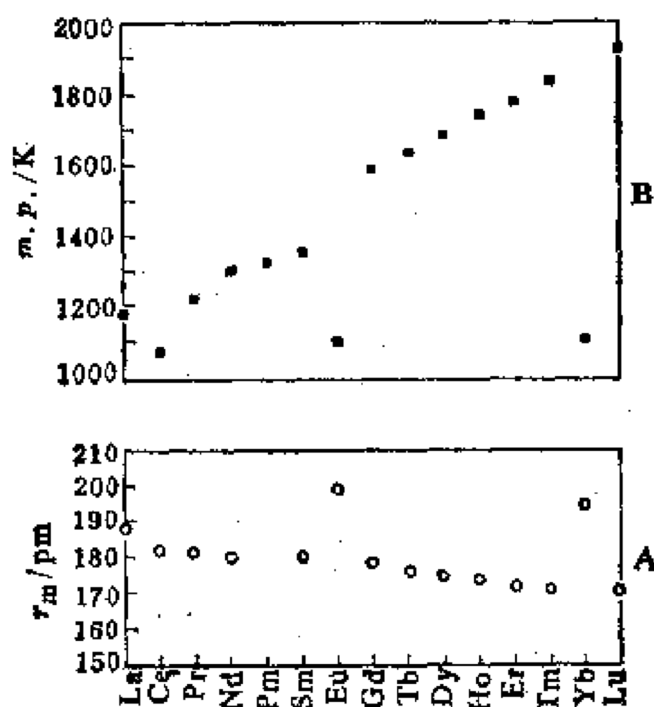


图 30.1. 镧系金属：A——金属半径，B——熔点

镧系元素的第一电离能在 600kJ·mol^{-1} 左右，第二电离能在 1.2MJ·mol^{-1} 左右，与金属钙的相近。其标准电极电位从电对 La^{3+}/La 的 −2.52V 均匀地增加到电对 Lu^{3+}/Lu 的 −2.25V。

镧系元素呈现的氧化态如表 30.2 所示，这些金属都易形成 Ln^{3+} 离子，显然这是由于在固态时电离能和晶格能的共同影响，有利于 Ln^{3+} 离子晶体的生成。而在水溶液中，其电离能和水合能共同影响有利于 Ln^{3+} 水合离子的形成。此外，Sm^{2+}、Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 离子虽能存在于水溶液中，但它们是强还原剂。Ce^{4+} 离子能在水溶液中存在，但它是强氧化剂。已分离出的＋2 或＋4 氧化态的固态化合物只有 Pr、Nd、Tb、Dy 和 Tm 所形成的(表 30.2)。这两种氧化态的生成通常与 Ce^{4+}、Er^{2+} 和 Yb^{2+} 这样一类离子所分别形成的 f^0、f^7 或 f^{14} 的电子构型有关。

表 30.2　氧化态和电子构型

	+2	+3	+4
La		都形成3+离子(规则的构型)	
Ce	$CeCl_2(4f^2)$		$Ce^{4+}(4f^0)$
Pr			$PrO_2(4f^1)$
Nd	$NdI_2(4f^4)$		$Cs_3NdF_7(4f^2)$
Sm	$Sm^{2+}(4f^6)$		
Eu	$Eu^{2+}(4f^7)$		
Gd			
Tb			$TbF_4(4f^7)$
Dy			$Cs_3DyF_7(4f^8)$
Ho			
Er			
Tm	$TmI_2(4f^{13})$		
Yb	$Yb^{2+}(4f^{14})$		
Lu			

30.2. 镧系元素的来源和分离

镧系元素虽称为希土，但并不那么特别稀少。其中 Ce、La 和 Nd 三种元素比铅还更为常见，而铥的丰度差不多和碘的一样。因为镧系离子太大不能取代其它三价阳离子，所以镧系元素往往存

在于晚期从岩浆结晶出来的矿物中，因此它们分散存在于伟晶岩中。"轻"镧系元素主要从独居石中提取，其成分主要为钍、铈、钕和镧的磷酸盐。轻镧系元素也可从褐簾石中提取。独居石含铕不多。铕通常以 Eu^{2+} 的形式与碱土矿结合在一起。独居石不含大量"重"镧系元素。重镧系元素是从硅铍钇矿($FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$)和磷钇矿(YPO_4)中得到的。

30.2.1. 从独居石中提取镧系元素

将独居石以浓 H_2SO_4 浸取，就产生一种含磷酸和过量硫酸的硫酸盐的糊状物。这些硫酸盐不易溶于热水，所以将离心法分离出来的糊状物溶于冷水中。所得溶液用事先制成的镧系元素氧化物的混合物中和，就沉淀出钍、锆和钛。在过滤后的澄清的母液中加入 Na_2SO_4，轻镧系元素(La 到 Sm)就以不同组成硫酸盐复盐沉淀下来。含量低于 4%的重镧系元素(Gd 到 Lu)留在溶液中。把热的 NaOH 加到轻镧系元素的硫酸盐复盐沉淀中，就得到水合氧化物的混合物，将这混合物洗涤至不含 Na_2SO_4，并在 373 K 的空气中进行干燥，这时铈就完全氧化成 CeO_2。这种固体的组成大致是 CeO_2 50%、Nd_2O_3 20%、La_2O_3 17%、Pr_2O_3 8%、Sm_2O_3 5%。

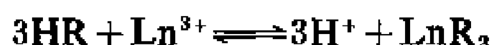
将上述混合物以稀 HNO_3 浸取，碱性较强的倍半氧化物 Ln_2O_3 即溶解，而留下 CeO_2 残渣。将这粗制的 CeO_2 溶解于85% HNO_3 中，然后加到过量的稀 H_2SO_4 里，铈即以红色的碱式硝酸盐 $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 沉淀下来。余下的稀溶液可用来沥取其他干燥的氢氧化物。

除去 Ce 以后的轻镧系元素的分离，可用各种方法来完成。这些方法主要根据溶解度的差别。它们的硝酸镁复盐 $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ 的分级结晶是一种早期的分离方法。从上面硫酸盐复盐溶液中得到的重镧系和从如磷钇矿中得到的重镧系元

素都可用溴酸盐或草酸铵盐复盐的分级结晶法加以分离。

30.2.2. 离子交换分离法

当含有镧系离子的混合物溶液注入氢型离子交换树脂上时，其吸附顺序是按这些元素的原子序数进行的。对树脂的亲合能力随水合离子的半径减小而降低。



$$3HR + Ln^{3+} \rightleftharpoons 3H^{+} + LnR_3$$

用浓的铵盐溶液不能将阳离子依次地从树脂上置换下来，然而加入与镧系离子有络合能力的酸就可提高分离效率。相邻镧系元素在柠檬酸缓冲溶液和阳离子交换树脂 Amberlite IR-1 之间的分配系数约差 2 倍。最有效的洗提液是低浓度和高 pH 值的。

在大规模的分离过程中，轻镧系元素在一个 3m×10cm，分成 24 级的派热克斯(Pyrex) 玻璃柱中被阳离子交换树脂所吸附，然后以预先用氢氧化铵缓冲到 pH=6 的 0.1%的柠檬酸溶液进行洗提。洗提液按每份 40—50 升(约一天的流程)收集，Ln_2O_3 的含量达 0.4g/l。经过一次交换柱，各种元素的 80%以上能达到高纯度。在这些条件下，各元素按原子序数相反的顺序被洗提，已证实 EDTA 是一种比柠檬酸更为满意的络合剂，它比其他络合剂得到的样品更纯。

30.2.3. 溶剂萃取分离法

将磷酸三丁酯煤油溶液与镧系元素的硝酸溶液进行逆流萃取。镧系元素即转移到有机相中。相邻元素萃取系数的差值近乎相等。用这种方法，已经能以千克规模从其他镧系元素中分离出纯度达 95% 的钆。

30.3. 金 属

30.3.1. 制备

镧系金属曾经采用下列方法进行生产：

(i) 电解熔融的氯化物(参看 Ca)

(ii) 电解在熔融的 CeF_3 中的 CeO_2(参看 Al)

(iii) 用金属钠还原无水氯化物(参看 Ti)

(iv)用金属镁还原无水氟化物(参看 U)

方法(iii)的金属热还原法已用于轻镧系元素如 La、Ce 和Ga。方法(iv) 已用于重镧系元素的制备，因为它们的氟化物比氯化物难挥发，就可减少在操作温度(>1300K)下蒸发所造成的损失。值得注意的是 Sm、Eu 和 Yb 只要被还原成相当稳定的+2 价态的二氯化物，将它们从其他镧系元素分离出来就容易了。这些金属本身可用金属镧还原其氧化物得到。

按上述各种方法制得的金属可用蒸馏法和其他方法纯制。但这些方法都有一个提纯的限度，超过这一限度，就不能再提纯了。

30.3.2. 物理性质

镧系元素的头三个 La、Ce、Pr 是具有 h.c.p. 和 c.c.p. 晶形的双晶形金属。其余的除 Eu(b.c.c.) 和 Yb(c.c.p.) 外，都为 h.c.p. 结构。镧系金属的密度，从 La($6.17g\cdot cm^{-3}$) 到 Lu($9.84g\cdot cm^{-3}$) 随原子序数而增大，其中 Eu($5.62g\cdot cm^{-3}$) 及 Yb($6.98g\cdot cm^{-3}$) 例外。Eu 和 Yb 这两种金属的密度低是由于原子体积大的缘故（见图 30.1A-金属半径)。事实上 Eu 和 Yb 对 Sr 的相似程度比对它们最邻近的元素还要大。

这些金属相当柔软，具有展延性，但抗张强度低。它们都是银白色的金属，在室温下，最重的镧系元素保持光泽而较轻的镧系元素迅速失去。除 Yb 外，所有的镧系元素具有相当强的顺磁性。直至 290K，Gd 仍具铁磁性。

虽然这些金属本身的机械性能不好，但它们可作为合金材料，使钢变硬和使镁在高温时的强度和耐蠕变性增大。将它们加到镍铬合金中用以制造电阻丝可增加其使用寿命。

30.3.3. 化学性质

正如由电对 Ln^{3+}/Ln 的 E^0 值可预计的，这些金属在还原性方面与金属镁相似。它们在水溶液中容易形成 Ln^{3+} 离子的主要因素，几乎可以肯定是由于这些离子有很大的水合焓的缘故。在室温下干燥空气对镧系金属腐蚀缓慢，但潮湿空气对 Eu 的腐蚀却非常迅速，对大多数轻镧系金属腐蚀也十分迅速。所有的镧系金属在空气中受温热时都能燃烧。Ce 与其它一些轻镧系元素所成的混合物称为希土合金(misch metal)，能引火，作为打火机的打火石使用。Eu 和 Yb 溶解在液氨中产生蓝色溶液，这一性质类似于碱金属和碱土金属。

图 30.2. 是镧系元素一些反应的图解。可以看出，不论在高温的反应中还是在溶液中的性质方面，它们的活泼性都和镁相似。

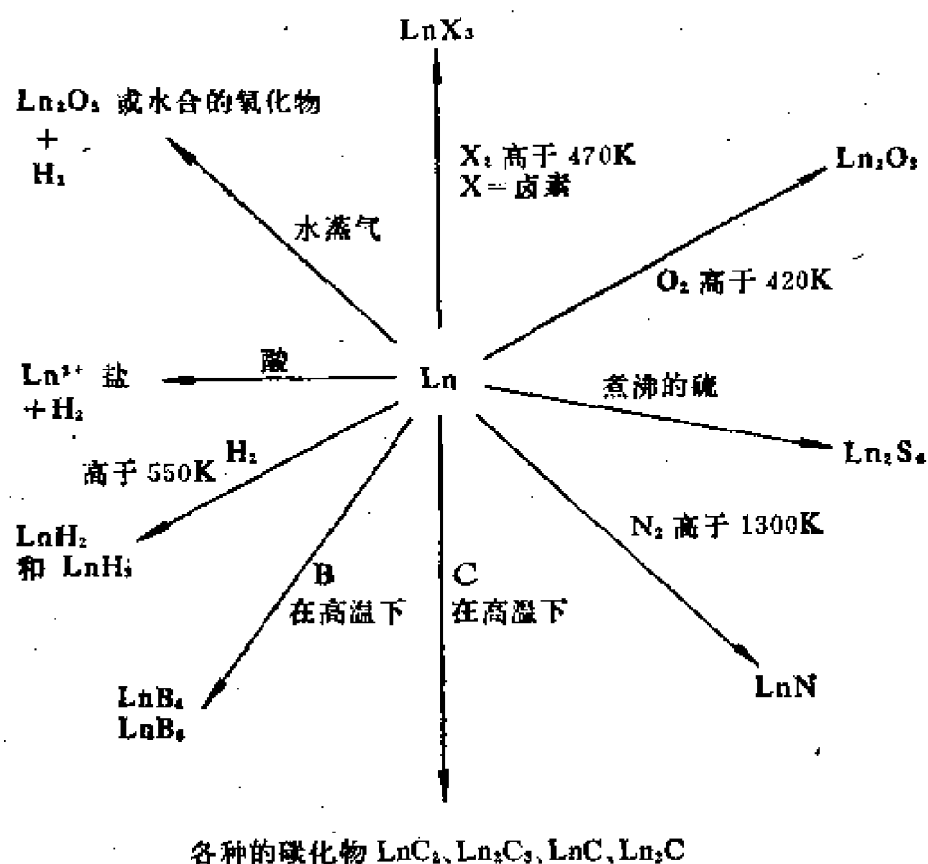


图 30.2. 镧系元素的反应(Ln＝镧系原子)

30.4. 吸收光谱和磁矩

30.4.1. 吸收光谱

La^{3+} 和 Lu^{3+}在紫外、可见或近红外区都不呈现吸收带，而其余镧系元素都能出现。这些吸收带与一般过渡金属离子的吸收带相比是较窄的，从Pr^{3+}的红色到 Gd^{3+}的紫色再回到 Tm^{3+}的红色。络合剂能改变一般过渡金属离子的外电子层结构，而使其吸收光谱发生变动，但络合剂对镧系离子的光谱只有微小的影响，所以与上述吸收带有关的能量改变可能是由于 4f 亚层电子产生激发的结果。在4f亚层中，具有 n 个电子的离子通常和4f 亚层中有 $14-n$ 个电子的离子，其吸收光谱相似，但是 $Nd^{3+}(4f^3)$、$Er^{3+}(4f^{11})$ 和 Pm^{3+}、Ho^{3+}两对离子的吸收光谱是反常的。

表 30.3 镧系正三价离子的颜色

$4f^1$ ↓	Ce^{3+}	（无色）	Yb^{3+}	（无色）	↑ $4f^{13}$
$4f^2$	Pr^{3+}	（绿色）	Tm^{3+}	（绿色）	$4f^{12}$
$4f^3$	Nd^{3+}	（蓝紫色）	Er^{3+}	（桃色）	$4f^{11}$
$4f^4$	Pm^{3+}	（玫瑰色）	Ho^{3+}	（黄色）	$4f^{10}$
$4f^5$	Sm^{3+}	（乳黄色）	Dy^{3+}	（乳黄色）	$4f^9$
$4f^6$	Eu^{3+}	（无色，紫外吸收）	Tb^{3+}	（无色，紫外吸收）	↑ $4f^8$
	——→ $4f^7Gd^{3+}$（无色，紫外吸收）——				

30.4.2. 顺磁性

镧系离子除 $4f^0$ 电子构型的 La^{3+}和 Ce^{4+}以及 $4f^{14}$ 构型的 Yb^{2+}和 Lu^{3+}外都是顺磁性的，都具有自旋和轨道角动量。对于 Sm^{3+}和 Eu^{3+}中的 $J_0\to J_1$ 跃迁，因为 $h\nu\sim kT$，所以不仅离子的基态而且某些较低的激发态所贡献的磁矩 μ 没有简单的表达式。但在所有其他情况中，因为 $h\nu$ 比 kT 大得多，根据鲁塞尔-桑德斯(Russell-Saunders)偶合理论计算所得的 μ 值能达到很好的近似，并严格地服从居里定律。等电子离子(Eu^{2+}、Gd^{3+}、Tb^{4+} 都是 $4f^7$)的磁矩是很相似的。

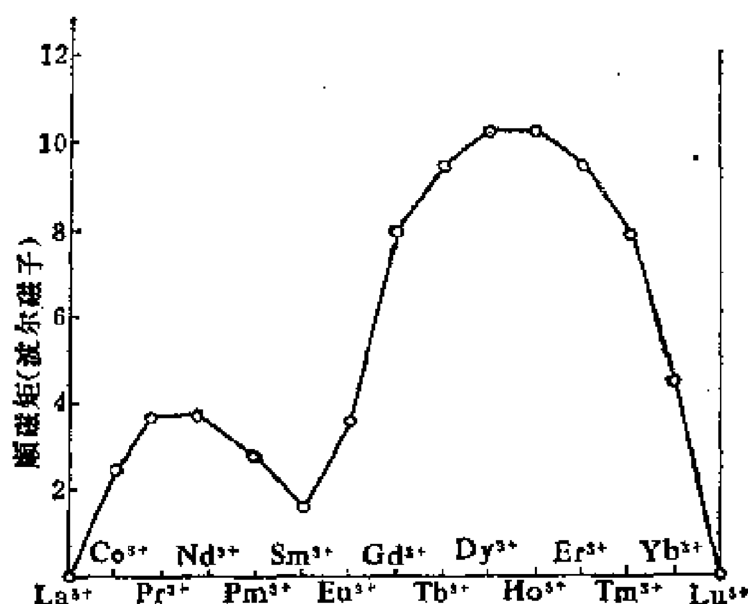
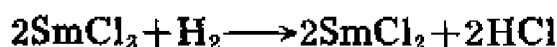


图 30.3. 镧系三价阳离子的顺磁性

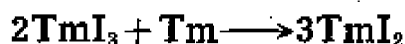
30.5. 镧系元素的化合物

30.5.1. 正二价态

当 Sm、Eu、Tm 和 Yb 的三卤化物用氢或金属还原时，生成二卤化物：



$$2SmCl_3+H_2 \longrightarrow 2SmCl_2+2HCl$$



$$2TmI_3+Tm \longrightarrow 3TmI_2$$

在结构方面，这些化合物通常和相应的钡化合物类似，例如 SmF_2 和 YbF_2 都象 BaF_2 一样具有萤石型结构，而 $SmCl_2$ 与 $BaCl_2$ 是同结构的。

Eu 的二卤化物是用锌汞齐还原 Eu^{3+} 的水溶液制成的（E^0, $Eu^{3+}/Eu^{2+}=-0.43V$），Yb^{3+} 离子可在汞阴极上还原（E^0, $Yb^{3+}/Yb^{2+}=-1.15V$），但是 Yb^{2+} 溶液和 Sm^{2+} 溶液（E^0, $Sm^{3+}/Sm^{2+}=-1.55V$）能迅速地使水还原，Yb^{II} 和 Sm^{II} 盐类的水合物能被它们自己的结晶水所氧化。然而 $EuCl_2 \cdot H_2O$ 和其它 Eu^{II} 水合物对氧化是稳定的。Sm^{II} 和 Yb^{II} 的不溶于水的盐类（即硫酸盐、碳酸

盐和氟化物)即使在潮湿的情况下也不致氧化。

Sm、Eu 和 Yb 都有一氧化物，它们可在 1300—1600K 的氩气氛中用金属将 Ln_2O_3 还原而制得。SmO 和 YbO 如同相应的硫化物 EuS 和 YbS 一样具有 NaCl 型结构。

Eu^{2+} 水溶液能显出由于 4f—5d 跃迁的强而分散的吸收带。

30.5.2. 正三价态

已发现镧系的 3^+ 离子可与多种阴离子结合生成结晶化合物。在 $COCl_2$ 或 CCl_4 蒸气中加热氧化物是制取无水三氯化物的最好方法。它们都是高熔点固体，常易潮解，极易溶于水，也颇易溶于酒精。熔融状态时它们具有高导电性，从而证明它们是离子性的，它们常常形成带有 6 或 7 个 H_2O 的水合物，如 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$，$NdCl_3 \cdot 6H_2O$。溴化物和碘化物类似于氯化物，而氟化物的溶解度小得多，可由沉淀反应制取。它们的结构通常相当复杂，Ln^{3+} 离子往往具有高配位数。例如：LaF_3 所属氟铈镧矿型结构是许多三氟化物所共有的结构，也是镧系卤化物中较简单的一种结构。它是由 La^{3+} 与 F^- 离子组成的六角形网所构成的一种层状结构，在每一层的上下侧都有 F^- 离子，使得每个 La^{3+} 共有 5 个离得最近的 F^- 离子，它们与 La^{3+} 相距 236pm，排列成一个三角双锥体。然而这层的上下层是这样排列的，使得每个 La^{3+} 在 270pm 处又多了 6 个 F^- 离子，它们排列成一个三棱柱体，因此这种结构可以认为是配位数为 5 与配位数为 11 的两种结构的一种过渡结构。

镧系氧化物 Ln_2O_3 是一种耐高温材料，它们可以用氧化其金属或加热其碳酸盐、氢氧化物、草酸盐或硫酸盐的方法来制取。这些氧化物与 Al_2O_3 不一样，即使在长时间灼烧之后，还能溶于酸。它们是放热量相当大的化合物，例如 $\Delta H_f(La_2O_3) = -1790$ $kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_f(Sm_2O_3) = -1810 kJ \cdot mol^{-1}$。镧系元素的三价氧化物具有两种结构型式：$La_2O_3$、$Ce_2O_3$、$Pr_2O_3$ 和 Nd_2O_3 属于 A 型

(23.3.14.)，其余的氧化物属于C型。

在Ln^{III}盐溶液中加入NaOH溶液便沉淀出镧系的三价氢氧化物，除了$Yb(OH)_3$和$Lu(OH)_3$在高压釜中与浓的NaOH水溶液加热可转化成$Na_3Ln(OH)_6$化合物之外，大部分$Ln(OH)_3$不溶于过量碱。氢氧化物的正确分子式为$Ln(OH)_3$；它们不是水合氧化物。$Ln(OH)_3$的溶度积很小，即使有NH_4Cl存在，也能被氨水所沉淀。正如预料，由于Ln^{3+}离子的体积逐渐减小，从$La(OH)_3$到$Lu(OH)_3$其碱性逐渐减弱。

镧系元素的碳酸盐（正盐）可以用$NaHCO_3$从Ln^{III}盐类的溶液中沉淀出来。在这一性质上，镧系元素和镁类似。许多碳酸盐可形成水合物，它们能溶于碱金属的碳酸盐溶液中，像$K_2CO_3 \cdot Ce_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$这样的化合物的晶体已经制出。

镧系元素的硝酸盐的确很易溶解，但它们能形成复盐



$$3M(NO_3)_2 \cdot 2Ln(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$$

（M＝Mg、Zn、Ni或Mn）同晶系列。其中最轻镧系元素的复盐的溶解度则不大，其余的按镧系顺序递增。

它们的硫酸盐不能形成矾类，因为象Al^{3+}（$r=50$ pm）和Cr^{3+}（$r=64$pm）这样小的离子可以被八面体上的六个水分子所包围；而三价镧系离子（$r=85$—106pm）太大，不能按这种方式为水分子所配位。不过它们有许多硫酸盐的复盐，其最常见的类型是



$$NH_4Ln(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$$

三价镧系元素的水合盐类中，同晶现象是普遍的。Ln^{3+}离子的配位数通常很高，例如在$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$系列中，金属离子被排列在三帽三棱柱体（tricapped trigonal prism）各顶角的九个水分子所包围。

三价镧系元素化合物的溶解度和IIA族金属的非常类似。

溶解度较大的：$LnCl_3$、$LnBr_3$、LnI_3、$Ln(NO_3)_3$、$Ln(ClO_4)_3$，

$Ln(BrO_3)_3$、$LnAc_3$。

溶解度小的：Ln_2O_3、 $Ln(OH)_3$、 $Ln(Ox)_3$、 $Ln_2(CO_3)_3$、$LnPO_4$、LnF_3。

溶解度不一定的：$Ln_2(SO_4)_3$。

上面任一列盐类的溶解度并非单纯只和离子半径有关，但可以得出以下的通则。与轻镧系元素不同，重镧系元素(Z＝63－71)和钇的特点为：(a)草酸盐溶于过量 $C_2O_4^{2-}$ 中，(b)碳酸盐溶于过量的 CO_3^{2-} 中，(c)碱式硝酸盐更易溶于水。

除水合离子以外，正三价镧系元素的络合物在数量上相当少，只有强螯合剂所形成的络合物是热力学上稳定的。事实上，在络合物化学方面，镧系元素像 Ca 和 Sr 而不象 d 区金属。由于 f 电子受到很好的屏蔽，就不能象外过渡的 d 电子那样，所以镧系离子实际上是希有气体结构的离子。因此金属和配位体之间的相互作用有明显的离子性，金属离子表现出硬酸的性质，最普通的配位原子是氧和氮。典型的螯合络合物有中性类型的 $Ln(oxinate)_3\cdot H_2O$ (8-羟基喹啉络合物) 和 $Ln(\beta\text{-diketonate})_3\cdot nH_2O$($\beta$-二酮络合物)以及阴离子类型的 $Ln(RCHOHCOO)_6^{3-}$ 和 $Ln(edta)^-$。配位数常常超过 6。例如在 $Y(acac)_3\cdot H_2O$ 中，有七个氧原子围绕着钇原子排列在单帽三棱柱体(monocapped trigonal prism)①的各顶角上，在 $La(acac)_3\cdot 2H_2O$ 中有八个氧原子排列在正方扭棱柱体(square antiprim)②的各顶角上。

对于 EDTA 的络合物，pβ 值非常平稳地从 La^{III} 络合物的 15.5 变化到 Lu^{III} 络合物的19.8；对于氮三乙酸(即氨基三乙酸)的络合物，变化范围较小，从 10.4 变化到 12.5。EDTA 络合物 pβ值

---

① 参看 A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 4th ed., P. 66, 图3, 6 (*b*)。译者注。

② 参看本书图 33.1。译者注。

的差别形成了镧系分离方法的基础(30.2.2)。

30.5.3. 正四价态

白色的氧化物 CeO_2 可用在空气或氧中加热 $Ce(OH)_3$ 或相应的碳酸盐、草酸盐、硝酸盐的方法来制取。在 918K 以上，其固体具有萤石型结构，即令当存在着的阴离子空位使组成降低到如 $CeO_{1.72}$ 那样低时，还保持着萤石型结构。在室温条件下，情况就更为复杂，在同一个组成范围内，可有几个二相区，例如组成在 CeO_2 与 $CeO_{1.8}$ 之间存在着两个平衡的物相：一个为 α 相，它差不多是按化学计量的 CeO_2；另一个为 β 相 $Ce_{32}O_{58}$，它是由 8 个 CeO_2 晶胞具有 6 个 O^{2-} 空位的超晶格有序化所衍生出来的。有趣的是将这个还原态的 β 相 $Ce_{32}O_{58}$ 再氧化反而会引起晶格体积的缩小，因为外加的 O^{2-} 离子仅填充在阴离子的空位上，而从 Ce^{3+} 变到 Ce^{4+} 却使阳离子变小并有较强的极化力。

将 Pr^{III} 的含氧盐在空气中加热，可使它转变成黑色的高级氧化物。其中存在着一组按顺序的相，表明有"同系列"氧化物 Pr_nO_{2n-2}($n=4, 7, 9, 10, 11, 12$ 和 ∞)。在常温下每个相的组成都具有一定范围，因为缺陷的排列情况能立即引起下一同系氧化物的出现，铽氧体系也是复杂的，像通常用含氧酸盐灼烧而制得的棕色的铽的高级氧化物，其组成范围就从 $TbO_{1.7}$ 到 $TbO_{1.81}$。

四氟化物中，CeF_4 和 TbF_4 可用直接氟化三氟化物的方法制取。PrF_4 不能采用这种方法制取，但当 PrF_3 与 NaF 和 F_2 在 700K 的条件下加热时，能得到像 $NaPrF_5$ 和 Na_2PrF_6 这样的化合物，用 HF 处理这些化合物时就产生 PrF_4。虽然 Nd 和 Dy 的四氟化物还没有制得，但在 600—800K 条件下用 F_2 与 CsCl 和 Nd 或 Dy 的三氯化物反应时可以制得 Cs_3NdF_7 或 Cs_3DyF_7 化合物。

除 Ce^{3+} 外，Ln^{3+} 离子在水溶液中不被氧化。Ce^{4+}/Ce^{3+} 电对的标准氧化还原电位随同时存在的阴离子的性质不同而有很大的

变化。

表 30.4 不同介质中Ce^{4+}/Ce^{3+}的标准氧化还原电位

介　质	E^0, Ce^{4+}/Ce^{3+}
HCl	+1.28V
HNO_3	+1.61V
$HClO_4$	+1.70V

上列数据表明简单的Ce^{4+}离子不存在于水溶液中，而且也表明氧化还原电位的变化似乎太大，不象只是由于它的水合作用不同所引起的。由于Ce^{4+}有较大的电荷和中等程度的体积($r=101pm$)，所以它有明显的极化力，并容易与适当阴离子形成络合物。和这种概念相一致，有趣的是化学式为$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$的可溶性硝酸盐的复盐中含有$Ce(NO_3)_6^{2-}$离子，在这络阴离子中，$NO_3^-$离子起双齿配位体的作用，配位氧原子围绕着铈原子排列成正二十面体。

30.5.4. 有机金属化合物

与d区过渡金属不一样，镧系元素与烯烃几乎不形成π络合物。茂基化合物$Ln(C_5H_5)_3$是镧系的有机金属化合物中唯一重要的一类。这些有机金属化合物是离子性的，它们的磁矩与相应的三价镧系硫酸盐非常相似，它们对热稳定，大约在500 K的真空条件下升华，然而易被空气氧化，也易水解。

30.5.5. 螯合络合物

尽管镧系离子具有高电荷，但由于它们太大，不能引起更大的极化，它们的性质有些象硬酸，与小的电负性大的给予体原子才能形成最稳定的络合物。镧系元素有少数含氟络合物，但最重要的是那些含有螯合氧配位体的络合物。像柠檬酸根离子和乙二胺四乙酸根离子这样一些阴离子在分离正三价镧系元素离子中的价值

前面已经提到过。

由传统方法制取的镧系 β-二酮络合物常常产生 $[Ln(acac)_3]\cdot EtOH\cdot 3H_2O$ 这样一类的溶剂化络合物。在要求不发生分解的情况下，从这种络合物中除去溶剂分子，特别是 H_2O 非常困难。

β-二酮和 edta 型的阴离子既能与镧系离子生成中性络合物，也能产生络合阴离子，例如，$[Ln(\beta\text{-diketone})_4]^-$ 离子和 $Ln(edta)^-$ 离子(式中 $edta^{4-}$ 代表



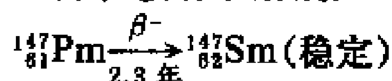
$$[(CH_2CO_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2)_2]^{4-}$$

能与镧系元素形成中等稳定性络合物的其他多齿配位体有：8-羟基喹啉(其中氧和氮两种原子都起给予体的作用)及含氮配位体如邻二氮杂菲(orthophenanthroline)和三联吡啶(terpyridine)。由这些配位体形成的络合物的例子有 $[Ln(terpyridine)_3](ClO_4)_3$ 和 $[Ln(phen)_3](SCN)_3$。这些络合物的结构都已研究过，发现其中镧系原子具有高的配位数。

30.6. 钷

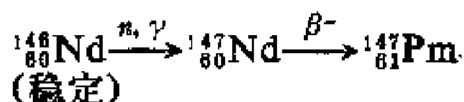
由原子序数的次序来看，可能有 14 个镧系元素。在自然界中企图寻找位于 Nd 和 Sm 之间的 61 号元素钷没有成功，这是因为它没有稳定的同位素。

Pm-147 可用离子交换法从慢中子裂变 ^{235}U 的产物中分离得到，其中同位素 Pm-147 的含量为 2.6%，它的半衰期为 2.3 年，发射软 β 辐射(0.23 MeV)，但没有 γ 射线：



$$^{147}_{61}Pm \xrightarrow[2.3\text{ 年}]{\beta^-} {}^{147}_{62}Sm\text{(稳定)}$$

在原子反应堆中，使 $^{146}_{60}Nd$ 发生 (n, γ) 反应形成 $^{147}_{60}Nd$，随之经 β 辐射得到同一核素 $^{147}_{61}Pm$。



$$\underset{\text{(稳定)}}{^{146}_{60}Nd} \xrightarrow{n,\gamma} {}^{147}_{60}Nd \xrightarrow{\beta^-} {}^{147}_{61}Pm$$

虽然它的比放射性非常高，但由于β辐射能低且没有γ辐射，使它在操作中很安全，有可能进行化学研究。毫克量的氯化物和硝酸盐已经制得，它们的溶液是粉红色的。

钪 和 钇

这两元素分别是第4和第5周期的第一个外过渡元素。它们的最外层电子与镧系元素的最外层电子的排列方式相似，它们的性质与镧系元素也非常类似。由于这种原因，IIIA的这两个元素包括在这一章中。

30.7. 钪

钪的$3d^14s^2$结构使它的性质与镧系元素相似，尤其是与镧($5d^16s^2$)相似，然而它的共价半径和离子半径分别为144 pm和81pm，比镧系元素的共价半径和离子半径小得多。因此Sc^{3+}离子具有很大的极化力，非常容易形成络合物；例如可以得到晶态的K_3ScF_6。钪的电离能比已知的镧系元素的电离能只稍大一些，钪本身差不多和镧系元素同样活泼。

钪存在于某些镧系矿物中，但钪钇石($ScSi_2O_7$)是其通常的来源。制取钪金属的方法是电解$ScCl_3$、KCl和LiCl熔融混合物，在锌阴极上得到Zn—Sc合金，然后在低压条件下将合金中的锌挥发出去。金属钪是双晶形的，即f.c.c.和h.c.p.晶形。它的m.p.相当高，约1700K。

钪和镧系元素之间的一些重要差别如下：

(i) 钪的氧化物是较弱的碱。

(ii) 氯化物更易挥发。

(iii) 硝酸盐，$Sc(NO_3)_3\cdot 4H_2O$，受热更易分解。

(iv) 硫酸盐，$Sc_2(SO_4)_3\cdot 5H_2O$，在冷水和热水中都易溶解。

(v) 与乙酰丙酮和8-羟基喹啉的螯合物，其共价性比镧系螯合物强。因此，$Sc(acac)_3$ 升华时不致分解，而类似的镧系乙酰丙酮盐类在大约 500 K 时分解。用四氯化碳经一次操作能定量地从水溶液中提取出钪的 8-羟基喹啉盐，这是与镧系的 8-羟基喹啉盐另一不同之点。

最近，在含有 2，2′-联吡啶的四氢呋喃(THF)中用锂还原钪和钇的三氯化物得到了 Sc^0 和 Y^0 的化合物：$Sc(dipy)_3(THF)_3$ 和 $Y(dipy)_3(THF)_3$。

30.8. 钇

具有 $4d^15s^2$ 电子构型的 39 号元素也与镧系元素相似。它与镧系元素同时存在于矿物中，最好的来源是磷钇矿 YPO_4。金属钇的性质约介于钪和镧之间，由于离子半径($r_{Sc^{3+}}=90pm$)相似，钇的化合物的性质和重希土元素镝及钬相类似。

进修读物

T. Moeller, Chemistry of the lanthanides, Van Nostrand — Reinhold, Princeton, 1963.

N. E. Topp, The chemistry of the rare-earth elements, Elsevier, Amsterdam, 1965.

T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel and W. J. Randall, The co-ordination chemistry fo yttrium and the rare-earth metal ions, Chem. Rev., 65 (1965) 1.

M. D. Taylor, Preparation of anhydrous lanthanide halides, Chem. Rev., 62 (1962) 503.

K. W. Bagnall (Ed.), Lanthanides and actinides, Butterworth, London, 1972.

R. J. Callow, The rare earth industry, Pergamon, London, 1966.

L. B. Asprey and B. B. Cunningham, Unusual oxidation states of

some actinide and lanthanide elements, Prog. Inorg. Chem., Vol. II, Interscience, New York, 1960.

T. Moeller, Periodicity and the lanthanides and actinides, J. Chem. Ed., 47 (1970) 417.

D. G. Karraker, Co-ordination of trivalent lanthanide ions, J. Chem. Ed. 47 (1970) 424.

O. Johnson, Role of f electrons in chemical bonding, J. Chem. Ed., 47 (1970) 431.

H. Gysling and M. Tsutsui, Organolanthanides and Organoactinides, Adv. Organometallic Chem., 9 (1970) 361.

D. P. Schumacker and W. E. Wallace, Magnetic properties of some lanthanide nitrides, Inorg. Chem., 5 (1966) 1563.

G. R. Choppin, Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution, Pure Appl. Chem., 27 (1971) 23.

T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十一章 锕系元素

31.1. 引 言

在还没有了解镎和钚的性质以前(1941)，人们把锕、钍、镤和铀分别作为IIIA、IVA、VA和VIA族的最后一个元素来处理。其化学方面的原因有：铀形成络合物时呈现各种氧化态，其中特别稳定的为 +6，而 +6 也是钼和钨的典型氧化态。钍几乎总是以 +4 氧化态存在。因此铀和钍似乎分别属于Ⅵ和Ⅳ族。锕有三价盐类存在而且这些盐和镧盐有同晶现象，使人以为锕为III族元素。关于镤的性质了解得很少。

然而随着1940年麦克米隆(McMillan)制得了镎以及1944年以来西博格(Seaborg)和其它人制得了钚和其它的超铀元素后，已经积累了一种不同分类方法的论据。锕和它后面的元素与镧和它后面的元素之间的相似性已越来越明显了，从锕到铹的这些元素确实是密切相关的一族，叫作锕系元素(参照周期表中在锕系元素前32位开始的镧系元素)。

锕系元素有以下特性：

(i) 3+ 离子的稳定性随着原子序数的增大而增加；

(ii) 三氯化物、二氧化物和许多盐类与相应的镧系元素化合物有同晶现象；

(iii) 与镧系收缩相类似，其离子半径随着原子序数的增大而减小；

(iv) 离子具有特征的吸收光谱；

(v) 离子具有磁矩。

现在认为所有锕系元素都具有 $7s^2$ 的外层电子构型，而 5f 和 6d 层的电子排布却很不规律(表 31.1)。

表 31.1　锕系元素

名　称	符　号	Z	电子层构型		
锕	Ac	89		$6d^1$	$7s^2$
钍	Th	90		$6d^2$	$7s^2$
镤	Pa	91	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$
铀	U	92	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$
镎	Np	93	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$
钚	Pu	94	$5f^6$		$7s^2$
镅	Am	95	$5f^7$		$7s^2$
锔	Cm	96	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$
锫	Bk	97	$5f^9$		$7s^2$
锎	Cf	98	$5f^{10}$		$7s^2$
锿	Es	99	$5f^{11}$		$7s^2$
镄	Fm	100	$5f^{12}$		$7s^2$
钔	Md	101	$5f^{13}$		$7s^2$
锘	No	102	$5f^{14}$		$7s^2$
铹	Lr	103	$5f^{14}$	$6d^1$	$7s^2$

31.2. 离子半径

表 31.2　锕系元素的离子半径/pm

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
M^{3+}	111	—	—	103	101	100	99	98
M^{4+}	—	99	96	93	92	90	89	—

上表所列的离子半径是由 X 射线衍射数据得到的。应该将锕系元素的离子半径与镧系元素的离子半径相比较(30.1)。一个离子的大小在很大程度上取决于最外层电子的量子数和有效核电荷数。在这些元素的 3+ 离子中，最外层电子处于完整的 6p 层，由于 5f 能级中增加的电子的屏蔽效应不能全部补偿增长的核电

荷，所以有效核电荷随着原子序数的增大而增加，因此与镧系收缩相类似，从锕到铹，离子的大小也有收缩。不过，在锕系元素之间，收缩程度相差更大。

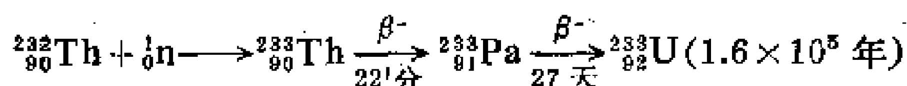
31.3. 元素的存在和分离

钍（最丰富的锕系元素）约占岩石圈的 $1.5\times10^{-3}\%$，主要来源是含有二氧化钍达 10% 的独居石(30.2)。为了提取钍，矿石可用热的 $95\% H_2SO_4$ 或热的 45%NaOH 溶液来加以处理。在一种酸法提取工艺中，将"独居石硫酸盐"溶于水中并与不溶物分离，用氢氧化铵将溶液调节至 pH=1，得到含有硫酸钍和磷酸钍的沉淀物，同时所含主要杂质为四价铈的相应盐类。将沉淀物溶于 HNO_3 中，然后钍以草酸盐的形式重新沉淀出来，并灼烧成 ThO_2。进一步的提纯可通过再溶于 HNO_3，并用磷酸三丁酯萃取的方法来实现。和 $Th(NO_3)_4$ 一道溶解的 $Ce(NO_3)_4$ 可用先还原成 Ce^{III} 再反萃取使它进入水相的方法而从有机相中除去。

在碱法提取工艺中，当独居石矿用 NaOH 水溶液浸取时，钍、铀和镧系元素以不溶的氧化物剩留下来，然后将这些氧化物溶解在 HCl 中，把溶液的 pH 调节至 5.8，钍和铀的氧化物即重新沉淀下来。进一步的提纯可将沉淀物溶解在 HNO_3 中并用磷酸三丁酯萃取的方法来完成。

由于金属钍易与氢、氧、氮和碳化合，所以不易得到纯金属。制取金属钍所使用的主要方法是在 1200K 的条件下于密闭容器中用金属钙将 ThO_2 还原一小时，过量的 Ca 与 CaO 可用水浸洗除去，而后将钍粉烧结成金属条。如果需要，钍的粉末可利用碘法（这方法已广泛应用于重金属中）加以提纯，这方法是将钍的粉末在碘蒸气中加热，使粗制钍粉转化成 ThI_4，挥发性的 ThI_4 可在 1400 K 的灯丝上分解，释放出来的碘可继续与其它粗制金属钍循环反应。

按下列反应过程，Th-232 可以转化成可裂变核素 U-233。



$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow[22'分]{\beta^-} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow[27天]{\beta^-} ^{233}_{92}U\ (1.6\times10^5 年)$$

按这种方法着手生产新核燃料所应用的核反应堆叫增殖反应堆。由于钍的产量比铀的大得多，所以这种特殊方法值得重视。

从沥青矿中提取出来的铀主要是 U_3O_8，但每兆克可得到的矿中含铀量很少超过 2 千克的。提取的方法很多，这些方法包括用酸或碱浸取矿石，以及用沉淀、溶剂萃取和离子交换等方法从溶液中回收金属，最后一步是用磷酸三丁酯萃取其硝酸盐。金属铀可用还原四氟化物的方法得到：



$$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow{加热} UO_2 \xrightarrow[HF中]{加热} UF_4 \xrightarrow{在加压容器中\ 与Mg一起加热} U + MgF_2(渣)$$

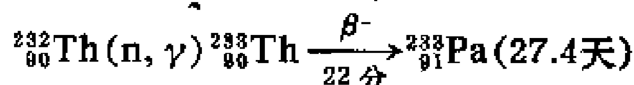
应用 UF_6 的气态扩散法能从 U-238(99.3%)中分离出可裂变同位素 U-235(为天然铀的 0.72%)，后者作为核反应堆的燃料使用(31. 4. 1)。

单质锕和单质镤已被少量地分离出来。锕的最长寿命的同位素 Ac-227(21. 8 年)是在核反应堆中用照射 Ra-226 的方法制成的。



$$^{226}_{88}Ra(n,\gamma)^{227}_{88}Ra \xrightarrow[41分]{\beta^-} ^{227}_{89}Ac$$

镤可用溶剂萃取法分离出来，用中子照射 Th-232 的方法已得到了 100mg 量的 Pa-233：



$$^{232}_{90}Th(n,\gamma)^{233}_{90}Th \xrightarrow[22分]{\beta^-} ^{233}_{91}Pa\ (27.4天)$$

寿命较长的 Pa-231(3.3×10^4 年)已从精炼铀工艺的残渣中分离出来。

钚元素在沥青铀矿中的含量约为铀的 10^{-11}，它的含量虽然很小，但仍然高到不能单从 ^{235}U 产生的中子作用于 ^{238}U 所生成来

说明，所需要的额外中子也许是对矿中较轻元素进行的(α, n)反应所产生的。

钚的制取以及与铀的分离将在下面叙述，其金属可用钙还原 PuF_4 的方法制得(参看铀)。

31.4. 由核反应堆制取超铀元素

31.4.1. 核反应堆

气冷石墨堆主要由很纯的石墨块堆积而成，为了最有效地利用所得到的中子，将许多按设计图形排列起来的平行管道穿过石墨，在管道中放置着熔封在 Magnox① 或钢制圆筒中的铀锭，并通过管道吹入冷空气。为了控制中子通量，吸收中子的镉棒或其它材料可自动地插入反应堆或从反应堆中抽出，因而功率的输出能受到控制。反应堆周围是厚层混凝土防护屏。

研究性反应堆具有窗口，被照射的材料可通过窗口放入，并将摆在中子通量合适的位置上。通过其它窗口，有石墨突起形成一个"热柱"，从而得到了可用于实验的较慢的"热"中子。在混凝土中的这两类窗口都用镉和铅适当地屏蔽起来。

31.4.2. 钚

钚几乎全是在核反应堆中由铀产生的，核变化的顺序是：

1. ^{235}U 核吸收一个中子，并引起不稳定，生成

   (i) 在金属铀内散失大部分动能的裂变碎片。

   (ii) 主要为结构和防护材料所吸收的 γ 射线。

   (iii) 能量为 0.5—1 MeV 的快中子。

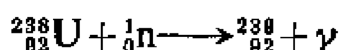
2. 快中子通过每次与碳核的碰撞而失去能量，因此快中子连续地减速并成为慢中子折回而进入铀棒。

---

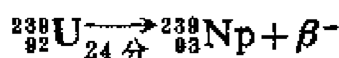
① Magnox 是罐装反应铀燃料元件用的一种含少量铝和铍的镁合金的商品名。有的译为"镁诺克斯"——译者注。

3. 随着中子变慢，俘获中子的机率增加。它们按下列方式被俘获：(i)被反应堆的结构材料所俘获，并在该过程中受到损耗；(ii)通过共振吸收被 ^{238}U 俘获，结果生成 ^{239}Pu；(iii)被 ^{235}U 俘获，每俘获一个中子就裂变产生约 2.5 个新的中子。反应堆的几何形状确保新产生的中子中有一个为另一个 ^{235}U 所俘获，从而维持了这些核的稳定裂变速率和稳定的中子通量。

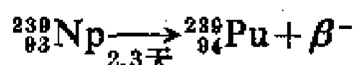
导致生成 $^{239}_{94}Pu$ 的一列核反应为：



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92} + \gamma$$



$$^{239}_{92}U \xrightarrow[24\text{分}]{} ^{239}_{93}Np + \beta^-$$



$$^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.3\text{天}]{} ^{239}_{94}Pu + \beta^-$$

核素 $^{239}_{94}Pu$ 是一种半衰期为 2.4×10^4 年的 α 发射体。

积累在铀中的裂变产物，其中有许多吸收中子能力很强，最终将使中子通量减少到保持核连锁反应所需要的强度以下，因此经过一定时期后，需将铀棒取出，并进行化学处理，萃取出 Pu 和 Cs-137 和 Sr-90 等裂变产物。

31.4.3. 钚的大规模分离方法

从反应堆燃料中分离钚的一种方法是利用在煤油中 30% 溶液的粘性液体磷酸三丁酯(TBP)来完成。这种化合物在受到 α 粒子的作用后，只有极轻微的分解。将从反应堆取出的铀棒(其中含有裂变产物和钚)溶于硝酸中，并在水溶液中加入亚硝酸盐，使钚首先还原成 Pu^{4+}，然后与 TBP 煤油溶液一起搅动。

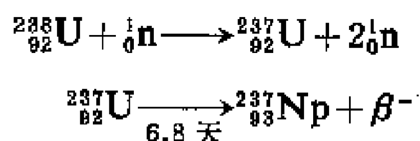
裂变产物保留在水相中，而 Pu^{4+} 和 UO_2^{2+} 溶解在有机相中，两相分离后，有机相用 SO_2 或羟氨的水溶液洗涤，于是使 Pu^{4+} 还原成 Pu^{3+} 并进入水相，而 UO_2^{2+} 在有机层中保持不变。

在氟化镧循环法 (Pu-U 分离的另一种方法)中 Pu^{4+}、UO_2^{2+} 和裂变产物的 HNO_3 溶液首先用异丁基甲基酮进行萃取，UO_2^{2+}

进入有机相。然后将水相中的Pu^{4+}还原成Pu^{3+}，加入HF和LaF_3，Pu^{3+}便在LaF_3上共沉淀下来。氟化物的混合沉淀物与NaOH溶液一起煮沸，使它转化成氢氧化物，分离后，将氢氧化物溶解在HNO_3中，用强氧化剂如过二硫酸盐使Pu^{3+}氧化成PuO_2^{2+}，随后加入HF，重新沉淀出LaF_3，而Pu(Ⅵ)留在溶液中。然后将Pu(Ⅵ)还原成Pu(Ⅳ)，并使这循环重复进行，随着钚浓度的不断增大，加入LaF_3载体的量，需不断降低。

31.4.4. 镎和其它超铀元素

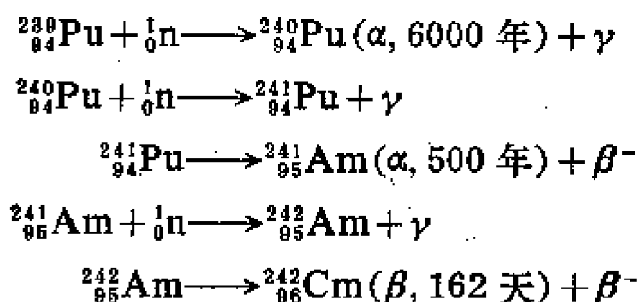
少量寿命长的镎($^{237}_{93}Np$)也能在反应堆中形成。



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{237}_{92}U + 2^{1}_{0}n$$

$$^{237}_{92}U \xrightarrow[6.8\ 天]{} ^{237}_{93}Np + \beta^-$$

$^{237}_{93}Np$也是一种α发射体(半衰期为2.25×10^6年)，与高放射性的β发射体$^{239}_{93}Np$(半衰期仅2.3天)不一样，$^{237}_{93}Np$特别适合于化学操作。由于钚的(n, γ)反应的结果，镅和锔也能生成：



$$^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{240}_{94}Pu(\alpha, 6000\ 年) + \gamma$$

$$^{240}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{241}_{94}Pu + \gamma$$

$$^{241}_{94}Pu \longrightarrow ^{241}_{95}Am(\alpha, 500\ 年) + \beta^-$$

$$^{241}_{95}Am + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{242}_{95}Am + \gamma$$

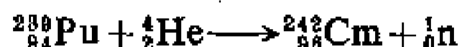
$$^{242}_{95}Am \longrightarrow ^{242}_{96}Cm(\beta, 162\ 天) + \beta^-$$

Pu-241可继续俘获中子，所以从反应堆得到的产物是钚元素的几个同位素的混合物。然而，在反应堆中产生的镎几乎全是镎-237。

位于镅前面的锕系元素的分离，可以利用合适的氧化还原循环并结合溶剂萃取的方法来完成。例如，在硝酸水溶液中可以用$E^0>1.02V$的电对中的氧化物质使Pu^{3+}氧化成PuO_2^{2+}，从而使PuO_2^{2+}萃取入已烷中，但是Am^{3+}没有变化并保留在水层中。

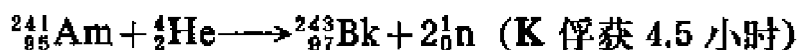
31.5. 超镅的锕系元素

Cm-242 第一次是用回旋加速器加速到 32 MeV 的 α 粒子轰击 Pu-239 而制成的:

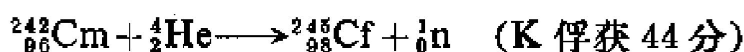


$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$$

一旦分离出毫克量的镅和锔以后，人们也可利用高能 α 粒子人工合成锫(1949 年)和锎(1950 年):



$$^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{243}_{97}Bk + 2^{1}_{0}n \quad (\text{K 俘获 4.5 小时})$$



$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{245}_{98}Cf + ^{1}_{0}n \quad (\text{K 俘获 44 分})$$

后来人们在回旋加速器中，将象 C^{6+} 这样一类重离子进行加速，作为轰击粒子使用:



$$^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \longrightarrow ^{254}_{102}No + 4^{1}_{0}n \quad (\alpha, \text{3 秒})$$



$$^{250}_{98}Cf + ^{11}_{5}B \longrightarrow ^{257}_{103}Lr + 4^{1}_{0}n \quad (\alpha, \text{8 秒})$$

位于镅以后的锕系元素，由于氧化成 +3 价以上的氧化态逐渐困难，所以用氧化还原循环方法来分离已不可能，这时可采用离

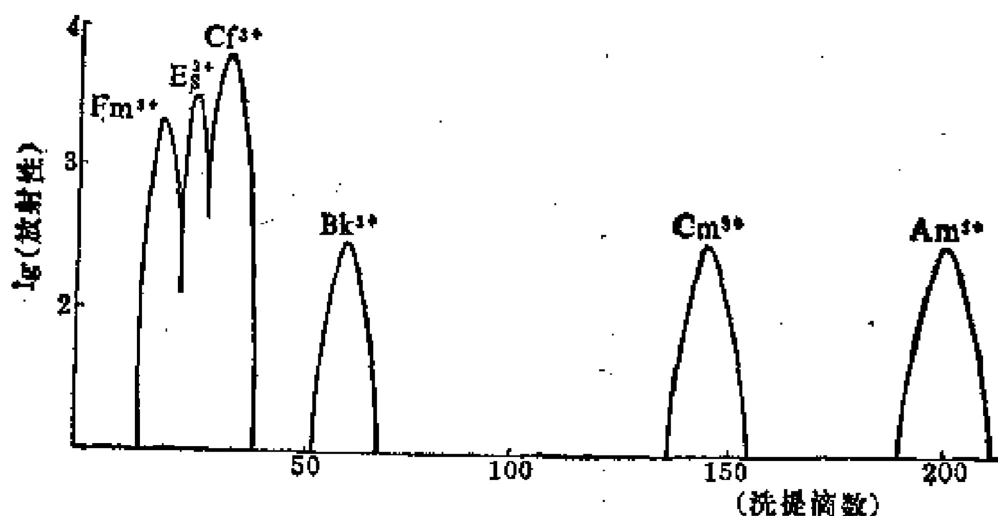


图 31.1. 超钚三价阳离子的洗提次序

子交换技术来代替，原理上类似于镧系元素的分离(30.2.2)用阳离子交换树脂作成一根交换柱(用沸腾的三氯乙烯使温度保持在 360 K)，在交换柱上注入 0.1 ml 超铀元素在 0.05*M* HCl 中的溶

液，然后用 0.4*M* 的柠檬酸铵或α-羟基丁酸铵加以洗提，得到一列放射性峰。各种 3+ 离子除去的次序与它们的原子序数相反（图31.1）。使用这种方法，西博格和他的同事们分离了 99 号元素锿(1952)，100 号元素镄(1954)，101 号元素钔(1955)。其中发生自发裂变的核素 $^{256}_{101}Md$ 的半衰期为 3.5 小时。离子交换操作对仅含 17 个原子的样品也能进行有效的分离，使人感到当代已具备强有力的实验方法。

31.6. 金　属

锕系元素是碱性的金属，它们必须用钙或钡等还原其氧化物或氟化物的方法来制取，因此钍常常在钢容器中用钙还原 ThO_2 的方法制得，而钚用钙还原 PuF_4 的方法制得。

表 31.3 某些锕系元素的物理性质

金属	m.p./K	相	对称性	密度/$g \cdot cm^{-3}$
Ac	1320		立方密堆积	10.0
Th	2020	α(<1700K)	立方密堆积	11.72
		β(1700K—m.p.)	体心立方	
Pa	2150		四方	15.37
U	1405	α(<941K)	正交	19.04
		β(941—1047K)	四方	18.11
		γ(1047—m.p.)	体心立方	18.06
Np	910	α(<553K)	正交	20.45
		β(553—850K)	四方	19.36
		γ(850—m.p.)	立方	18.00
Pu	913	α(<395K)	单斜	19.73
		β(395—475K)	体心单斜	17.77
		γ(475—590K)	正交	17.19
		δ(590—726K)	立方密堆积	15.92
		δ'(726—750K)	四方	15.99
		ε(750—m.p.)	体心立方	16.48
Am	1269	α(<600K)	六方	13.67

所有金属都是银白色的，靠近铀的那些金属元素具有很高的密度，而镅类似于相应的镧系元素铕，它的密度比相邻元素的密度小。多晶形是常见的现象(表 31.3)，例如，可认为在室温和它的熔点之间有六种不同晶形，其中没有一种晶形的电阻系数和膨胀温度系数二者都是正的，它确实是结构上最不寻常的金属。

这些金属化学性质活泼。众所周知，M^{3+}/M 电对的氧化还原

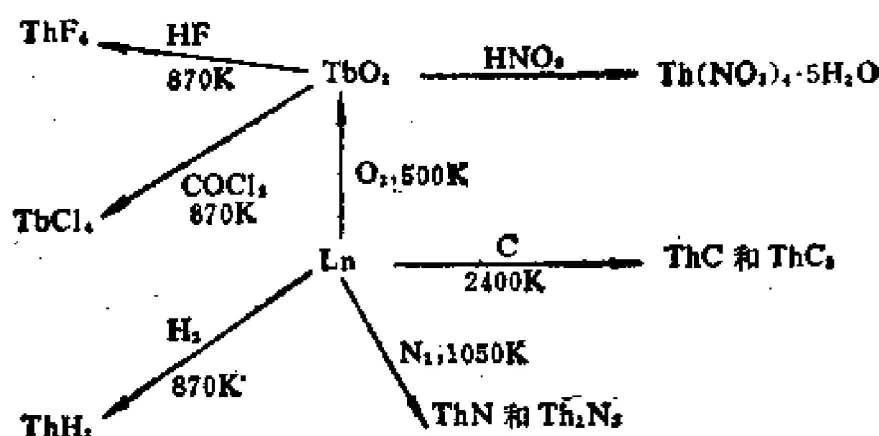


图 31.2. 钍的反应

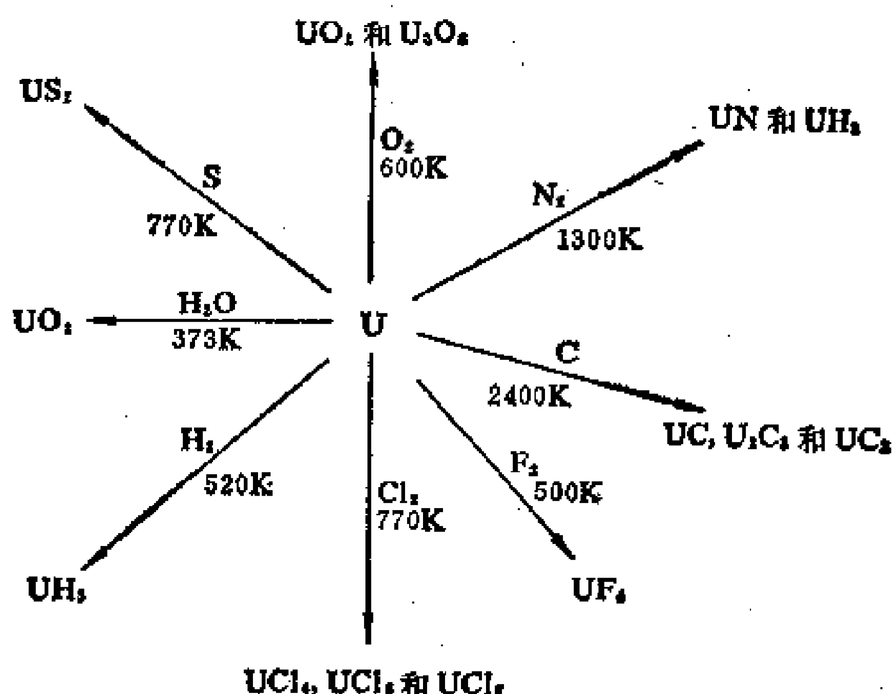


图 31.3. 铀的反应

电位约为 $-1.9V$。在空气中，这些金属失去金属光泽，当加工成粉末时，其中有一些(例如 Th 和 Pu)能自发着火。在 HCl 和 H_2SO_4 溶液中，钍溶解缓慢而铀溶解较快；这两种金属都能被 HNO_3 所钝化。钍和铀与其它元素的反应概括为图 31.2 和31.3，而制备其它锕系元素化合物的一些常用方法如图 31.4 所示。

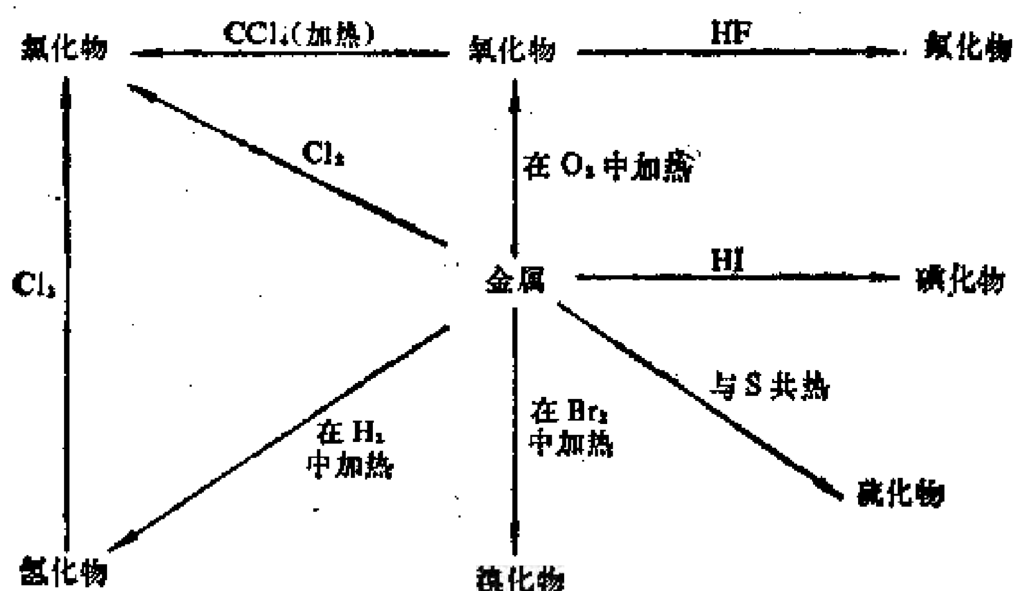


图 31.4. 制备锕系元素化合物的一般方法

31.7. 氧 化 态

表 31.4 和表 30.2(载有镧系元素氧化态)相比较，表明在锕系中高氧化数更易生成。然而，在镅和镅以后的元素中，象镧系一

表 31.4 锕系元素的氧化态*

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
+3	(+3)		+3	+3	+3	**+3**	**+3**	**+3**	**+3**
	+4	+4	+4	+4	**+4**	+4	+4	+4	
		+5	+5	**+5**	+5	+5			
			+6	+6	+6	+6			
				+7	+7				

* 黑体表示主要氧化态。

样主要氧化态为+3。

应用e.s.r.谱证明了Am^{2+}离子能取代CaF_2晶格中的Ca^{2+}，据报导Cf^{2+}、Es^{2+}、Fm^{2+}和Md^{2+}在水溶液中也是+2氧化态。

+3氧化态是常见的。锕和铀及铀以后各元素的三卤化物是已知的。+3价的氧化物有Ac_2O_3、Pu_2O_3、Am_2O_3和Cm_2O_3。在水溶液中Cm、Bk、Cf、Es和Fm的三价阳离子不能被氧化和还原。

+4氧化态比在镧系中更为常见，它是Th的主要氧化态，Pa^{4+}、U^{4+}、Pu^{4+}的水合离子可以存在于溶液中。从ThO_2到BkO_2的二氧化物具有萤石型晶格。锕系元素的化合物已知有直到CmF_4的四氟化物和直到$NpCl_4$与$NpBr_4$的四氯化物和四溴化物。

+5氧化态是Pa的最重要氧化态。从Pa到Pu的各种元素中+5氧化态也有以氟阴离子形式存在的，如MF_6^-、MF_7^{2-}和MF_8^{3-}，而UO_2^{2+}、NpO_2^+、PuO_2^+和AmO_2^+等阳离子只能存在于水溶液中。它们对歧化作用的稳定性次序是：$AmO_2^+ \sim NpO_2^+ > PuO_2^+ > UO_2^+$(图31.5)。

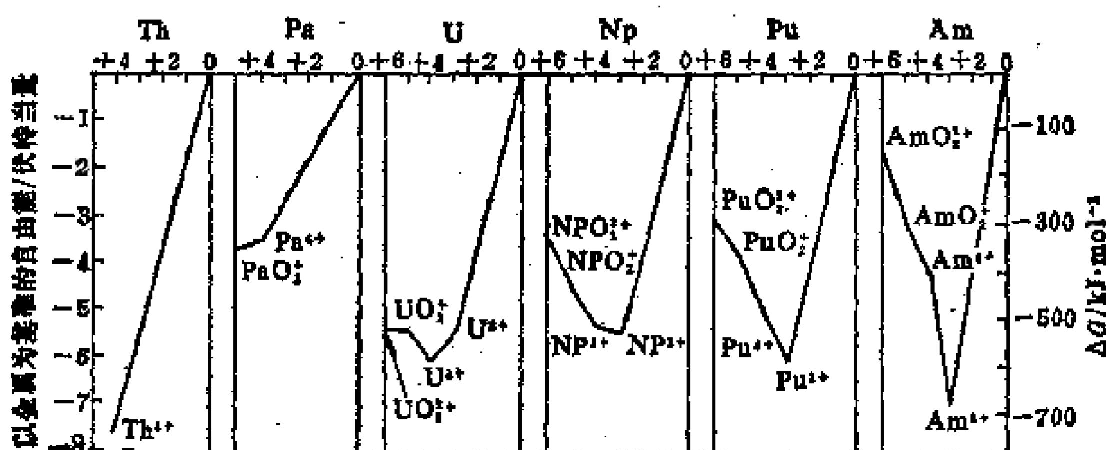
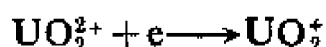


图31.5. 90—95号元素氧化态的稳定性，在pH=0的水溶液中以金属为基准的自由能

+6氧化态可以用U、Np、Pu的六氟化物和U、Np、Pu、Am

的 MO_2^{2+} 离子作为代表，UO_2^{2+} 离子氧化能力是很弱的，而它在极谱上的还原指出：(a)一级半波电位几乎不受 pH 的影响，可能代表一个单电子的转移：



$$UO_2^{2+} + e \longrightarrow UO_2^{+}$$

(b)二级半波电位(在波高的二分之一处有一拐折)表明为分步还原：



$$UO_2^{+} + 4H^{+} + e \longrightarrow U^{4+} + 2H_2O$$



$$U^{4+} + e \longrightarrow U^{3+}$$

表 31.5　在水溶液中离子类型和颜色

	M^{3+}	M^{4+}	MO_2^{+}	MO_2^{2+}
Ac	无色	—	—	—
Th	—	无色	—	—
Pa	—	无色	无色	—
U	红色	绿色	未知	黄色
Np	紫蓝色	黄绿色	绿色	粉红色
Pu	紫色	橙棕色	红紫色	橙色
Am	粉红色	粉红色	黄色	棕色
Cm	无色	未知	—	—

U^{VI} 在汞阴极上的还原作用是可逆的，相反 U^{V} 的还原反应是不可逆的，并且很大程度上取决于 pH，从而上述观点得到了证实。PuO_2^{2+}的极谱还原性质与 UO_2^{2+}的相似。Pu^{VI}/Pu^{V}、Pu^{V}/Pu^{IV} 和 Pu^{IV}/Pu^{III} 电对有相似的 E^0 值，因此从＋3 到＋6 的四种氧化态可以同时从一定量存在于溶液中。

最近 Np^{VII} 和 Pu^{VII} 的化合物已经制得，在 700K 氧中将 PuO_2 和 Li_2O 放在一起加热时便得到绿色化合物 Li_5PuO_6。

31.8. 卤化物

在卤化物中，锕只以＋3 氧化态存在，钍肯定只以＋3 氧化态

存在，白色的无水 ThX_4 化合物可按如下反应制备：



$$ThO_2+CCl_4 \xrightarrow{900K} ThCl_4+CO_2$$

四氟化钍的水合物可以用 HF 从 Th^{4+}的溶液中沉淀出来，它不溶于稀酸中，在 HF 气体中加热可以转化成不挥发的无水ThF_4。钍的另外三种卤化物升华而不发生分解，能溶于稀酸中，在水中发生水解。所有这四种卤化物全都与路易氏碱形成加合物。ThI_4与 Th 一起加热可得实验式为 ThI_2 的金黄色抗磁性化合物，它具有层状晶格，不是一种真正的 Th^{II} 化合物。

表 31.6　锕系元素的卤化物

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Ⅲ	AcF_3 $AcCl_3$ $AcBr_3$			UX_3*	NpX_3*	PuX_3*	AmX_3*	CmF_3
Ⅳ		ThX_4*	PaF_4 $PaCl_4$	UX_4*		PuF_4	AmF_4	CmF_4
Ⅴ			PaX_5*	UF_5 U_2Cl_{10}				
Ⅵ				UF_6 UCl_6	NpF_6	PuF_6		

* X＝F, Cl, Br和I。

镤的五卤化物已全部制成，$PaCl_5$ 是在 650K 由 Cl_2 和CCl_4与 Pa_2O_5 反应而制成的。在 1000K 时它可以被氢还原成淡绿色 $PaCl_4$。将 Pa_2O_5 的水合物与相应的卤化铝一起加热可制成五溴化物和五碘化物。棕色的无水 PaF_4 是在 650K 时由 H_2 和 HF 与水合 Pa_2O_5 反应而制成。在 1000K 时，它可以被 F_2 氧化成白色的 PaF_5。

对铀的卤化物已进行了广泛的研究。将 UO_2 与氟里昂一起加热便制得绿色的无水 UF_4，它在加热的情况下可被铝还原成

UF_3。这些不挥发的化合物约在 650K 时，用 F_2 进行处理便转化成白色的挥发性的 UF_6。六氟化铀(m.p. 337K) 具有足够的挥发性，它是能用于气体扩散法从 U-238 中分离出 U-235 的唯一适合的铀化合物，因此已大规模地制取 UF_6。它的分子是正八面体，偶极矩为零。浅蓝色的 UF_5 和黑色化合物 U_2F_9 和 U_4F_{14}是由UF_4和 UF_6 混合物加热制成的。

铀的最重要氯化物是 UCl_4，它可以用 UO_3 与某些氯代烯烃一起回流的方法来制取。这种绿色固体溶于水和极性有机溶剂中。红色的 UCl_3 只能在无水条件下制取，一种方法是用氯化氢气体处理氢化铀。

镎、钚和镅的卤化物已经制得，它们与铀的相应的卤化物是同结构。制备方法通常也相类似。与前述锕系的氧化态的稳定性一致，橙色的 NpF_6，特别是深棕色的 PuF_6 的热稳定性比 UF_6的差。

二卤二氧化铀(铀酰卤)UO_2X_2 具有很大的热稳定性，它们是 UO_2^{2+}离子的盐类，象 SO_2Cl_2 和 CrO_2Cl_2 一样，不是共价型分子。镎和钚也有相应的化合物。

31.9. 氧 化 物

白色的 Ac_2O_3 具有 A 型镧系氧化物的结构，它是将草酸锕加热制成的，而草酸锕是将草酸根离子加入 Ac^{3+} 溶液中沉淀出来的。

钍唯一的氧化物 ThO_2 是白色的固体，具有萤石型结构，它是由 Th^{4+}溶液中加入 OH^- 离子析出的水合氧化物沉淀，再将这沉淀煅烧而制成的。

白色氧化物 Pa_2O_5 是镤的主要化合物，它可以从 Pa^V 的溶液中以水合物的形式沉淀出来，然后在 750K 时脱水制成。在真空加热的情况下，这化合物失去氧并生成非化学计量的物相，产物的

极限组成似乎是 PaO_2，它是一种黑色固体，它也可以在高温条件下用氢还原 Pa_2O_5 而制得。

铀的氧化物很复杂，三氧化物 UO_3 是在 600K 时分解 $UO_2(NO_3)_2$制得的，它的 α 型是橙色的，具有由 U—O—U 键连接而成的层状结构；同时还有一种红色的 UO_3-II 型，它的组成中一般略为缺氧，其中原子排列与 ReO_3 的相似。在 1000K 时 UO_3分解成黑色的 U_3O_8，一氧化碳能使 U_3O_8 还原成具有萤石型结构的深棕色二氧化铀 UO_2。可以预料，铀的氧化物与其化学计量常有较大偏差。在高温下，UO_2 氧化成 U_4O_9 时并没有引起相变，而是在晶格中掺入了额外的氧离子。水合四氧化铀是从 UO_2^{2+} 溶液中用 H_2O_2 沉淀的方法制成的，最好把它看成是含有 O_2^{2-} 离子和 UO_2^{2+} 离子的 U^{VI} 化合物。

对于从 Np 到 Cm 的各元素来说，只要适当加热它们的硝酸盐就产生具有 CaF_2 型结构的二氧化物。已经制成的 Np_3O_8 氧化物与 U_3O_8 是同结构的。用氢还原 AmO_2 便得到粉红色的双晶形的 Am_2O_3；锔也有白色的三氧化二锔 Cm_2O_3。如同卤化物一样，在钚以后的元素中，+3价态逐渐成为主要的价态。

31.10. 其它化合物

硫化物由干法制成，它们都是低价态的化合物。

钍和铀的二硫化物基本上是共价化合物。除了 Pu_2S_3 是共价

表 31.7 某些锕系元素的硫化物

Ac	Th	U	Np	Pu
Ac_2S_3	ThS Th_2S_3 ThS_2	US U_2S_3 UOS US_2	Np_2S_3 NpOS	Pu_2S_3

化合物外，分子式为 M_2S_3 的物质似乎是半金属化合物。这又一次强调了价数为＋3的化合物的稳定性随原子序数的增大而增加。其中有些硫化物，特别是 US 可作为耐高温材料。

同铀一样，钚形成一氮化物和一碳化物两者都具有氯化钠型结构：



$$PuCl_3 + NH_3 \xrightarrow{\text{高温}} PuN + 3HCl$$

将一碳化铀(UC)水解，得到 UO_2 的水合物和一种气体，它含有 85% CH_4, 11% H_2 以及部分 C_2 和 C_3 碳氢化合物。

铀还形成具有萤石型结构的二氮化物(UN_2)。

将铀溶解在酸中，通常得到 U^{IV} 的盐类；其中硫酸盐结晶成的四水合物经加热转化成半水合物，但继续脱水就引起分解。硫酸钚的情况相类似。化学式为 $M^I_4M^{IV}(SO_4)_4$ 的硫酸盐复盐（式中 $M^I = NH_4$, K 或 Rb, M^{IV} 为 $= Th^{IV}$, U^{IV} 或 Pu^{IV})已经制成。电迁移实验指出这些复盐实际是络合物。

钚生成四价的硝酸盐而只有铀的硝酸盐是五价和六价的，即 $UO_2(NO_3)$ 和 $UO_2(NO_3)_2$。

31.11. 锕系化合物中的结构关系

在锕系化合物中，同晶型现象是普遍的。二氧化物 ThO_2, UO_2, NpO_2, PaO_2 和 AmO_2 都具有萤石型晶格。三卤化物 $AcCl_3$, UCl_3, $NpCl_3$, $PaCl_3$, $AmCl_3$, $AcBr_3$, UBr_3 和 α-$NpBr_3$ 具有九配位锕系原子的规则晶格；这也就是 $LaCl_3$ 和其它许多镧系三氯化物和三溴化物的结构。AcF_3, UF_3, NpF_3, PuF_3 和 AmF_3 都是和 LaF_3 一样的氟铈镧矿型结构（30.5.2）。同晶型现象也出现在络合卤化物中，例如 Th、U 和 Pu 形成 KMF_5 的同晶型系列。钚有许多络合硝酸盐，即 $M^I_2Pu(NO_3)_6$，其中氨盐 $(NH_4)_2Pu(NO_3)_6$ 不仅与 $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ 是同晶型的，而且也与 $(NH_4)_2Cl(NO_3)_6$ 是同晶型的。在 $M(NO_3)_6^{2-}$ 的这些离子中，NO_3 基团作为双齿配

位体排列在中心金属原子周围，即在稍微畸变的二十面体的顶角有十二个配位氧原子。

如同镧系一样，锕系的高配位数是常见的，例如立方对称性的 $[U(NCS)_8]^{4-}$、十二面体的 $[ThOX_4]^{4-}$、双帽三棱柱体的 (bicapped trigonal prismatic)①$PuBr_3$ 和正方扭棱柱体的 $U(acac)_4$ 就是八配位的例证。

31.12. 吸收光谱

锕系化合物的吸收光谱对锕系电子层结构提供了进一步的证据。吸收带十分确定，同镧系一样，可按原子的 5f 电子的跃迁特性来解释，而不是按更活泼地参与形成键的那些电子来解释。锕系系列的消光系数比镧系系列的更高，通常是十倍。值得注意的是锕系的＋3价离子的光谱与对应的＋3价镧系离子的光谱特别相似。例如，U^{3+} 与 Nd^{3+}相类似，Pu^{3+}与Sm^{3+}相类似，Am^{3+}与 Eu^{3+} 尤其相类似。

31.13. 磁　性

超铀元素离子的顺磁性与相应的镧系元素离子的顺磁性表现出明显的平行关系(图 3.16)。

镧系离子的磁矩与理论上预测的非常一致，而超铀元素离子的磁矩比预期的低些，可能是由于超铀元素离子的 5f 电子从晶体场所受到的有效屏蔽作用比镧系元素的 4f 电子的小，晶体场减弱了轨道对磁矩的贡献。未成对电子数所引起的顺磁性磁矩的变化根本不同于第一和第二过渡系列元素所发生的变化（后二者未成对电子数的最大值为 5)。

---

① 参看 A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry 4th. ed. P. 397 图 10.12(*a*)。译者注。

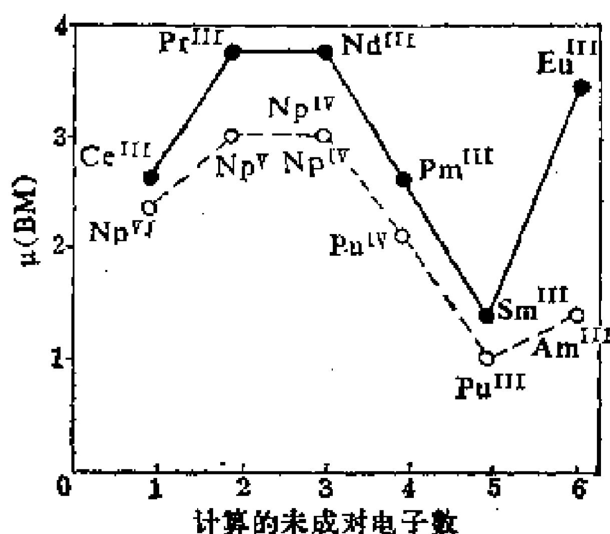


图 31.6. 超铀元素离子和镧系离子的顺磁性

磁性就是 5f 电子层结构的证据：UCl_3 的磁学性质表明 U^{III} 的电子结构为 $5f^3$(参照 Nd^{IV})，具有两个未成对电子的 PuO_2^{2+} 的磁学性质表明 Pu^{VI} 的电子结构为 $5f^2$。然而，某些 U^{IV} 化合物的磁矩似乎与纯自旋产生的磁矩值非常接近，可以认为离子具有 $6d^2$ 的电子结构而不是 $5f^2$ 的电子结构(见配位场理论)，但要肯定 U^{IV} 中没有 5f 电子还需有更多的证据。Pu^{3+} 和 Am^{3+} 离子类似于相应的镧系离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+}，它们的较低激发态与基态非常接近，因而在一般温度下对磁矩有贡献。

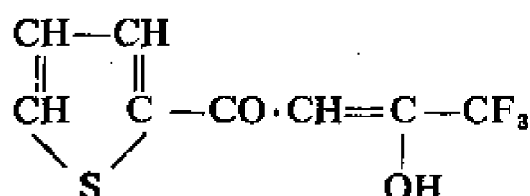
31.14. 络 合 物

大多数锕系卤化物与碱金属卤化物能形成加合物，例如钍形成 $MThCl_5$，M_2ThCl_6 和 M_3ThCl_7。许多锕系四氟化物与 NH_4F 形成加合物；$NH_4F:MF_4$ 的比可以是 4:1, 2:1, 7:6, 1:1 和 1:3。然而，这些络合离子在结构上还缺乏证据。但是在室温下用 PCl_5 处理 UO_3 制成的 $UCl_5 \cdot PCl_5$ 化合物在 $POCl_3$ 中电离成 PCl_4^+ 和 UCl_6^-。

同镧系一样，锕系的络合物也不多，几乎全都含有螯合配位

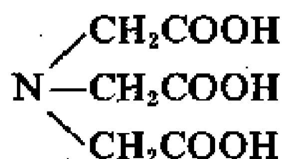
体。四(乙酰丙酮)钍，$Th(C_5H_8O_2)_4$ 有 α 型和 β 型。在 α 型中钍原子被排列在阿基米德反棱柱体中的 8 个氧原子所包围。铀形成与 α-$Th(acac)_4$ 同晶型的 $U(acac)_4$，$Pu(acac)_4$，与 β-$Th(acac)_4$ 同晶型。

铀酰化合物也与 β-二酮反应得到 $UO_2(RCOCH{=}COR')_2$ 络合物，通常是溶剂合物。双乙酰丙酮基络合物在苯中是二聚体。噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)：



的苯溶液可作萃取 UO_2^{2+}、Np^{4+} 和 Pu^{4+} 的溶剂，$UO_2(TTA)_2 \cdot 2H_2O$ 的晶体已分离出来。

含氮配位体的络合物也很重要。$ThCl_4$ 和 $ThBr_4$ 形成单吡啶络合物。螯合络合物中，EDTA 和 8-羟基喹啉螯合物是大家所熟知的。Th^{IV} 和 U^{IV} 的 EDTA 络合物 $M(C_{10}H_{12}N_2O_8) \cdot 2H_2O$ 可以形成晶体。UO_2^{2+} 与 EDTA 和氮三乙酸(即氨基三乙酸)



形成相当不稳定的络合物。

31.15. 有机金属化合物

由 TlC_5H_5 与 UCl_4 反应而制成深绿色化合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_3UCl$，它的结构是基本上为离子键的 U—Cl 和夹心型键的 C_5H_5—U 排列而成的，其中 C_5H_5 环和 Cl 原子围绕铀原子形成一种畸变的四面体。鲜红色的 $(\pi\text{-}C_5H_5)_4U$ 也已制成。红外光谱表明在这种化

合物中存在着对称性的茂基配位体。其它的茂基化合物有无色的$Th(C_5H_5)_4$、$M(C_5H_5)_4$(M＝Pa 和 Np)和 $M(C_5H_5)_5$(M＝Am 和 Cm)。其中 $Th(C_5H_5)_4$ 的 $CDCl_3$ 溶液的质子核磁共振谱在 τ＝3.6 处有一个单一的明显的吸收峰。

在 240K 的四氢呋喃中，用 $C_8H_8^{2-}$ 与 UCl_4 反应即得二环辛四烯络铀 $(\pi\text{-}C_8H_8)_2U$。这是一个重要的化合物。它具有二茂铁似的结构，在 U 原子的两边各有一个平面的八碳环。钍和镎也有类似的化合物。

进修读物

J. J. Katz and I. Sheft, Halides of the actinide elements, Adv. Inorg. and Radiochem., 2 (1959) 195.

D. Brown, Some recent preparative chemistry of protactinium, Adv. Inorg. and Radiochem., 12 (1969) 1.

J. M. Cleveland, The chemistry of plutonium, Gordon and Breach, New York, 1970.

E. H. P. Cordfunke, The chemistry of uranium, Elsevier, Amsterdam, 1969.

G. T. Seaborg, Man-made transuranium elements, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.

J. Selbin and J. D. Ortego, The chemistry of uranium(V), Chem. Rev., 69 (1969) 657.

K. W. Bagnall, The halogen chemistry of the actinides, in Halogen chemistry, Vol. 3, Ed., V. Gutmann, Academic Press, London and New York, 1967.

A. E. Comyns, The co-ordination chemistry of the actinides, Chem. Rev.. 60(1960)115.

L. E. J. Roberts, The actinide oxides, Quart. Rev., 15 (1961) 442.

K. W. Bagnall (Ed.), Lanthanides and actinides, Butterworth, London. 1972.

C. Keller, The chemistry of protactinium, Angew. Chem. Internat. Ed., 5 (1966) 23.

C. K. Jorgensen, The loose connection between electron configuration and chemical behaviour of the heavy elements, Angew. Chem. Internat. Ed., 12 (1973) 12.

D. Brown, Halides of the lanthanides and actinides, Wiley, New York, 1968.

A. H. W. Aten, Jr. and J. Kooi (Eds.), Actinides reviews, Elsevier, Amsterdam, Vol. 1 (1967) etc.

L. B. Asprey and R. A. Penneman, The chemistry of the actinides, Chem. Eng. News, 45/32 (1967) 75.

B. B. Cunningham, Co-ordination chemistry and physical properties of the trans-plutonium actinides, Pure Appl. Chem., 27 (1971) 43.

H. Gysling and M. Tsutsui, Organolanthanides and organoactinides, Adv. Organometallic Chem., 9 (1970) 361.

S. Ahrland, K. W. Bagnall, S. H. Eberle, C. Keller, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, D. Brown, R. M. Dell, J. A. Lee, P. G. Mardon, J. A. C. Marples, G. W. C. Milner, G. Phillips and P. E. Potter, The chemistry of the actinides, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十二章　钛、锆和铪(IVA族)

32.1. 引　言

元素 Ti、Zr 和Hf 与后面的其他过渡金属不同，它们有显示本族最高电荷数+4 的强烈倾向，而几乎不出现较低的氧化态，Zr 与 Hf 特别是如此。和以后各族过渡元素一样，第一个元素和下面两个较重元素之间性质上有明显的差别。事实上 Zr 和 Hf 的化学性质是如此地相似，以致使这两种元素极难分离。由于填充 4f 能级所引起的镧系收缩效应，使这两个元素尽管原子序数相差 32，但金属半径和四价阳离子的估计半径都非常接近(表 32.1)。

表 32.1　Ti、Zr 和 Hf 原子的性质

	Ti	Zr	Hf
Z	22	40	72
电子构型	$[Ar]3d^2 4s^2$	$[Kr]4d^2 5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^2 6s^2$
$I(1)kJ \cdot mol^{-1}$	658	670	530
$I(2)kJ \cdot mol^{-1}$	1315	1345	1425
金属半径/pm	147	160	158
$r_{M^{4+}}$/pm	68	80	81

32.2. 元　素

本族元素是有光泽的银白色高熔点金属(表 32.2)。对过渡金属来说，钛具有特别低的密度，这一点结合它的强度和抗腐蚀性能，使钛对于制造超音速飞机有重要的意义。在常温下，Ti 和Zr 具有 h.c.p. 结构，但在高温下，二者都是 b.c.c. 结构。Ti 的这种变化的转变温度为 1150K。Hf 非常近似于 h.c.p. 结构，但据

说六个 Hf—Hf 的距离比其他六个约大2%。此金属在高温下，也存在有 b.c.c. 的变体。

表 32.2　Ti、Zr 和Hf 的物理性质

	Ti	Zr	Hf
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	4.54	6.53	13.3
m.p. /K	1950	2130	2470

常温下，这些金属的抗蚀性极强，差不多肯定是由于生成了氧化膜使它容易变为钝态，但加热时本族金属能与大多数非金属如 O_2、N_2、H_2、C、S 及卤素等化合。Ti 与N_2 反应特别猛烈。

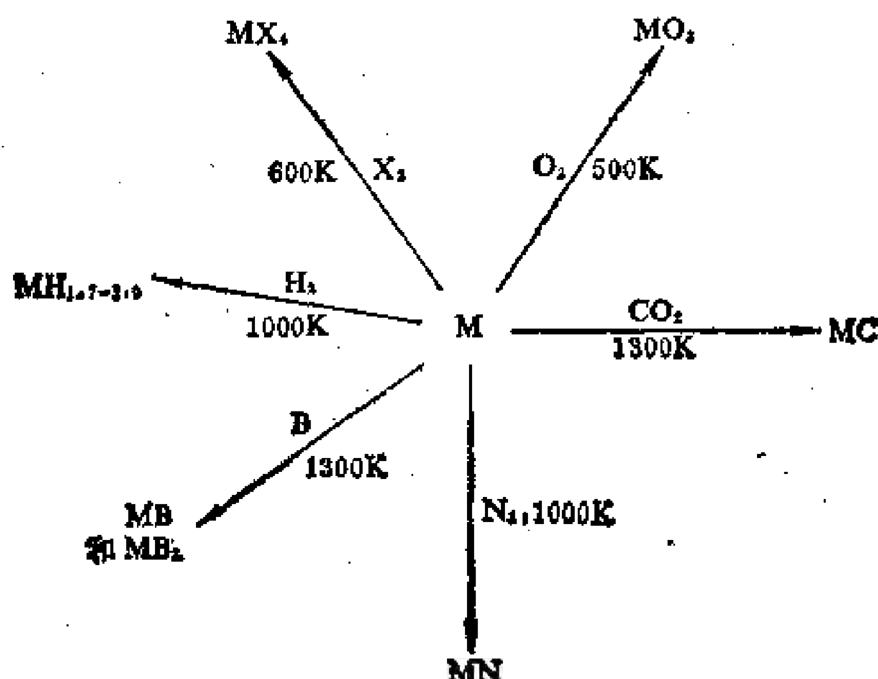


图 32.1.　Ti、Zr 和 Hf 的反应(X＝卤素)

在强热下，这些金属能分解水蒸气。Ti 溶于热 HCl 生成 $TiCl_3$，但能抗冷酸的侵蚀，Zr 和 Hf 在无机酸中也难溶，但在 F^- 离子存在下，这三种金属都溶解，Ti 形成 Ti^{3+}离子的盐，而 Zr 和 Hf 形成氧锆基 ZrO^{2+} 和氧铪基 HfO^{2+}的盐。这些金属对 H_2S、SO_2、$FeCl_3$(热的和冷的)等弱酸溶液甚至对 H_2CrO_4 都具有显著

的抗蚀性。热和冷的碱都不与它们反应。

32.3. 金属的提炼

32.3.1. 钛

钛(占地壳的0.6%)在自然界的含量是丰富的，但难以提炼。钛通常与硅质岩类共生，但重要的、有开采价值的矿是钛铁矿$FeTiO_3$和金红石(四方晶形的TiO_2)。由于钛和碳能形成非常稳定的碳化物，所以不能用碳还原TiO_2的方法制备钛。在高温下钛与氧、氮都易化合，这使得采用其他的还原方法也有困难。工业上钛是用$TiCl_4$以金属热还原法制备的。

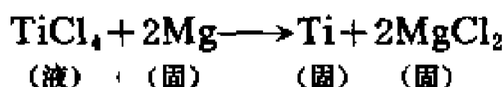
在制备过程中，将钛铁矿或金红石与碳一起加热到1200K，通入氯气，并使生成的$TiCl_4$蒸气冷凝。



$$2TiO_2+3C+4Cl_2 \longrightarrow 2TiCl_4+2CO+CO_2$$

所得液体(沸点409K)用分馏法纯制。

在常压下用1070K的熔融Mg还原$TiCl_4$蒸气，反应器中的空气通氩气驱除。



$$\underset{(液)}{TiCl_4}+\underset{(固)}{2Mg} \longrightarrow \underset{(固)}{Ti}+\underset{(固)}{2MgCl_2}$$

$$\Delta H=-483kJ\cdot mol^{-1}; \qquad \Delta G=-448kJ\cdot mol^{-1}$$

当Mg已用去60%时，就把熔融的$MgCl_2$从反应器放走，这样可使$TiCl_4$蒸气继续与Mg作用直到85%的Mg都发生反应。然后用机械方法将反应器中冷却的固体切成薄片取出，钛片中的$MgCl_2$及Mg可用稀酸以浸提法除去，或者可用高真空蒸馏的方法除去Ti中的Mg和$MgCl_2$。

将上面制得的钛片作为阳极以压缩的海绵状钛作为阴极，在氩气氛中使产生电弧，即可将钛片熔融于以水冷却的铜质坩埚内。

用碘法可制备非常纯的钛，在此过程中 TiI_4 蒸气在热金属丝上分解。

当钛由于破损而产生的新表面暴露在 2.4MPa 的氧气中时，它在室温下会异常地产生自燃。燃烧时金属表面熔化，生成的氧化物迅速扩散到金属内部，留下可被氧化的新表面，所以这种反应能自动传播，以致大块金属完全燃烧。同样地，ZrO_2 也溶于熔融的 Zr，也具有 Ti 的上述性质。而 Mg、Al、Nb 和 Ta 的氧化物并不溶于其金属，无上述现象。

钛的机械性能可与钢媲美，但由于它能迅速吸收氮和氧变硬变脆，所以难以加工。

32.3.2. 锆

锆(占岩石圈的 0.025%)的主要矿石是锆石 $ZrSiO_4$ 和二氧化锆矿 ZrO_2。在红热状态下，用碳和氯处理这些矿石即得粗 $ZrCl_4$，纯制以后便可用改进的制钛方法，以 Mg 还原 $ZrCl_4$ 制得锆。高纯度的锆可采用分解 ZrI_4 的方法制备。

锆比钛软得多，目前主要用作防弹合金钢，由于锆的中子俘获截面低，所以锆还在某些原子反应堆中，用作金属燃料元素的包覆合金。因为铪有高的中子俘获截面，所以用于反应堆的锆必须尽可能把铪完全除去。

32.3.3. 铪

根据原子序数预言过的铪是用X射线方法发现的第一个元素。人们可以在锆矿石中找到铪，这些矿石通常含铪约 0.1%，偶尔达 7%。由于铪的性质与锆非常相似，所以分离它十分困难。

工业生产是用以下方法分离锆和铪：将 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 的混合物溶于 NH_4CNS 水溶液，使之发生一定程度的水解和形成某种络合物，然后与异己酮一起振荡，异己酮优先萃取以 $HfOCl_2$ 形式存在的 Hf。进入有机相里的少量锆可以用 HCl 除去，最后用

H_2SO_4 从异己酮回收 Hf。溶剂可循环使用。

32.4. 氧化态

钛的氧化态在形式上为 -1 和 0 的例子分别为联吡啶络合物 $Li[Ti(dipy)_3]\cdot 3.5C_4H_8O$ 和 $Ti(dipy)_3$，它们都是在 2, 2'-联吡啶的四氢呋喃溶液中用 Li 还原 $TiCl_4$ 制得的。Zr^0 的化合物 $Zr(dipy)_3$ 也已同样地制得。

Ti^{II} 和 Zr^{II} 的化合物已经发现。将它们的四卤化物蒸气通过经加热的钛锆金属便还原制得 $TiCl_2$、$TiBr_2$、TiI_2、$ZrCl_2$ 和 ZrI_2 等二卤化物。这些化合物都能被水氧化，所以 $+2$ 氧化态的 Ti、Zr没有水溶液的化学。组成近似于 TiO 的氧化物可用加热 TiO_2 与 Ti 的方法制备。TiO 为具有缺陷的 NaCl 型晶格。钛形成二茂基钛 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti$ 和二茂基二羰基钛 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$，它们都是 Ti^{II} 的化合物。

在钛的四种三卤化物、氧化物 Ti_2O_3、矾（如 $RbTi(SO_4)_2\cdot 12H_2O$）、含卤络合物（如六氟络钛(III)离子）以及 $TiCl_3$ 与含氧或氮给予体所形成的络合物中，钛的氧化态都是 $+3$。含紫色 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 离子的水溶液在容量分析中可用作还原剂，它能把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}、氯酸盐和高氯酸盐还原为氯化物、芳香族硝基化物还原为胺；$Ti^{IV}aq/Ti^{III}aq$ 电对的氧化还原电位约为 $+0.05V$。但此溶液在空气中迅速被氧化，所以必须在 N_2 或 CO_2 气氛中使用。Zr 和 Hf 在三卤化物中也表现为 $+3$ 价态。其中的几种已经制备出来了，但水合 Zr^{3+} 和 Hf^{3+} 离子还没有发现。

本族元素的主要氧化态为 $+4$，这些金属的所有低氧化态化合物都易氧化成 $+4$ 价态。

32.5. 卤化物

无水 HF 与本族元素的四氯化物反应便生成四氟化物：



$$TiCl_4 + 4HF \longrightarrow TiF_4 + 4HCl$$①

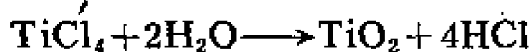
这白色固体能形成稳定的络合物:



$$TiF_4 + 2KF \longrightarrow K_2TiF_6$$

TiF_6^{2-} 离子不稳定易水解,迅速转变为 $TiOF_4^{2-}$。奇怪的是某些六氟络锆酸盐如 K_2ZrF_6 并不含 ZrF_6^{2-} 离子,而含由共用 F^- 离子所组成的 ZrF_8 单元。

将氯通入与碳一起加热的二氧化物便生成四氯化物。$TiCl_4$ 为无色的强烈发烟的液体,但 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 为固体。这些氯化物的蒸气为单分子。遇水则水解:



$$TiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4HCl$$



$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl$$

此氯氧化物以八水合物 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的形式自溶液结晶出来,它具有含 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 离子的四方晶体结构。对四氯化锆和碱金属氯化物系统相图的研究表明其中有氯锆酸盐 $M_2^IZrCl_6$ 形成。当把 NH_4Cl 加于 $TiCl_4$ 的浓盐酸溶液时,氯钛酸铵 $(NH_4)_2TiCl_6$ 便沉淀出来。

用元素直接化合的方法可得四溴化物和四碘化物。其中有的为有色物质; $TiBr_4$ 为黄色, TiI_4 为红棕色, 这与光谱化学序(6. 2. 1. 2.)中配位体的位置相一致。这些物质为低熔点的固体,其晶体为立方晶格并含有四面体分子。一些含溴络合物如 $(NH_4)_2TiBr_6 \cdot 2H_2O$ 已经制得, 但远不及含氟化合物稳定。含碘络合物尚未发现; 这些化合物的稳定性随卤素原子的可极化性的增加而迅速降低。

三氯化钛是最重要的三卤化物, 它的六水合物象 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$(28. 4. 2.)那样, 有水合异构现象。氯化铷和氯化铯与它生

① 原书此方程式为 $ZrF_4 + 2kF \longrightarrow K_2ZrF_6$,可能有误。译者注。

成含 $TiCl_5^{2-}$ 离子的络合物。$M_2^ITiCl_5 \cdot H_2O$ 晶体为绿色，但溶液为紫色，颜色的变化与络合物中配位水分子数的变化有关（参看34.4.）。TiF_3 最好用氢化钛和HF在1000K下作用制取。它是一种对空气、水甚至浓硫酸都稳定的蓝色固体。它的磁化率(1.75B.M.)接近于具有一个d电子的 Ti^{3+} 离子。

三卤化物 ZrX_3(X＝Cl、Br或I)、$HfBr_3$ 和 HfI_3 已经发现，水能将它们氧化为＋4价态，因此不存在这些三卤化物水溶液的化学。

纯二氯化钛是一种在空气中可自燃的深棕色粉末。此物是将 $TiCl_4$ 与 H_2 混合后在低压下通过无电极放电的方法制备的。它与水反应而放出氢。含氯络合物 $MTiCl_3$ 和 M_2TiCl_4 可用 $TiCl_2$ 同碱金属卤化物熔融来制备。

用Ti还原 $TiBr_4$ 便产生二溴化钛，现已证明这化合物具有 CdI_2 型结构。当用氢或锆还原 $ZrBr_4$ 和 ZrI_4 时，可制得混有相应三卤化物的 $ZrBr_2$ 和 ZrI_2。

32.6. 氧 化 物

用作白色颜料的 TiO_2 和 ZrO_2 已进行工业生产，将钛铁矿转变成硫酸盐后水解便可制得 TiO_2(图32.2.)，但通常使用的方法

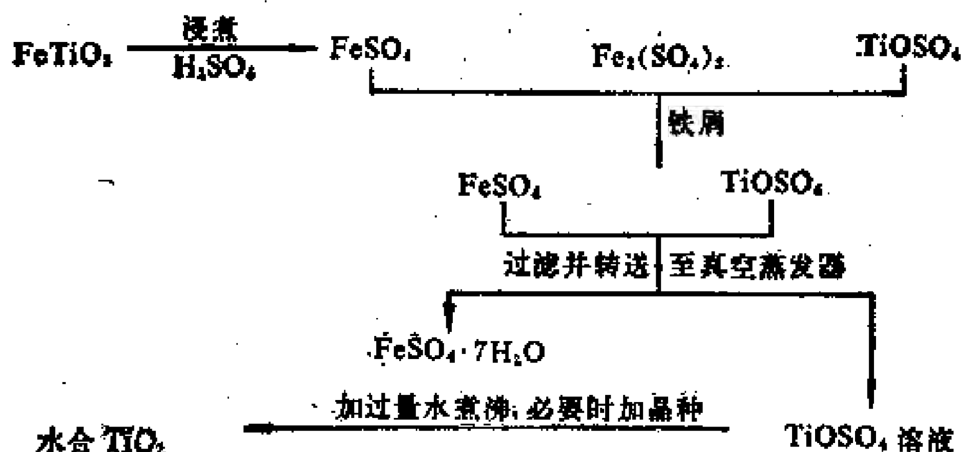


图32.2. 从钛铁矿制取 TiO_2

是 $TiCl_4$ 的气相氧化，将 $TiCl_4$ 蒸气和空气通过由碳氢化物在过量氧气中燃烧所产生的火焰时便可实现。

耐高温的 TiO_2 在冷却时为白色，与 SnO_2 相似，加热则变成黄色。TiO_2 有三种晶型：四方型的金红石、细长的棱柱形的锐钛矿以及片状的斜方形板钛矿。锐钛矿和金红石可作颜料。金红石具有 6:3 配位，并且与锡石 SnO_2 同晶型(图 7.20.)。在锐钛矿中存在着线形 TiO_2 分子。

熔点为 2970K 的氧化锆是耐火材料和颜料，主要用作白色搪瓷。它从锆石(图 32.3*a*)或斜锆石(图 32.3*b*)制出：

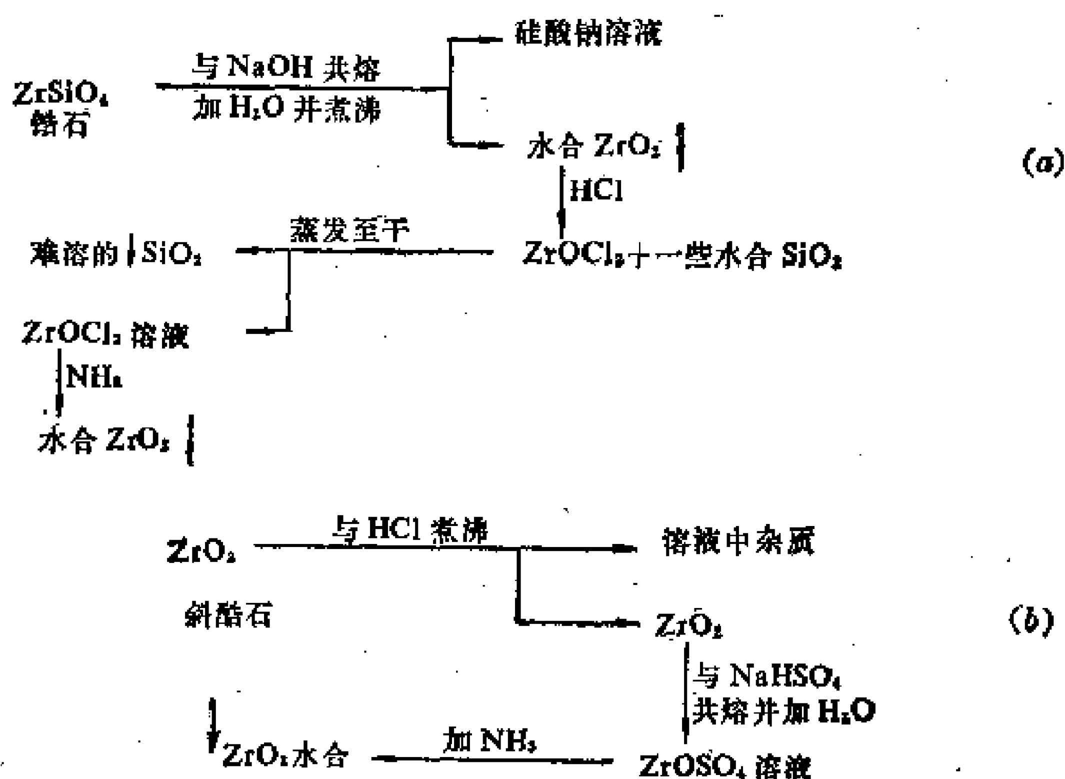


图 32.3. 氧化锆的制取(*a*)从锆石(*b*)从斜锆石

将 OH^- 离子加到 M^{IV} 盐溶液中便得水合氧化物。这些氧化物溶于酸。水合 TiO_2 也溶于浓碱溶液，形成结构还不清楚的水合物，如 $M_2^ITiO_3 \cdot kH_2O$，但 ZrO_2 的水合物几乎不溶于碱。当将水合氧化物强热时，产生的 MO_2 是极能抗酸侵蚀的化合物。

常压下将白色TiO_2在氢气中强热，便可使它转变成深棕色的Ti_2O_3，此化合物具有刚玉型结构。它不与非氧化性酸作用，但溶于一些氧化性酸形成Ti^{IV}化合物。TiO_2与Ti强热可得非化学计量的TiO，它具有缺陷NaCl型晶格。

32.6.1. 复合氧化物

大多数写成钛酸盐化学式的化合物实际上是复合氧化物而不是盐。其中之一是钙钛矿$CaTiO_3$，具有这种结构的即称为钙钛矿型(图7.27)，例如$SrTiO_3$、$BaTiO_3$和$CaZrO_3$。然而钡的化合物还可以出现四种其他晶形：即六方晶形、四方晶形、斜方晶形和三方晶形。四方晶形的$BaTiO_3$有非常高的电容率，并随温度而显著地变化。它被用作高容量电容器。Ba^{2+}离子很大，它使O^{2-}晶格膨胀以致不太大的Ti^{4+}离子不能充满其八面体空间。因此在强电场作用下，Ti^{4+}离子容易在此空间内移动，随之便引起了晶体的极化。另一种晶形的$BaTiO_3$有压电性，用于换能器中将电能转变成机械能，还用于超声波器件以及留声机的拾音器中，将$BaCO_3$与TiO_2一起加热便可制得这种材料，将它磨成粉末，先用粘合剂粘合成型，再像陶瓷一样烧结。

也存在着具有钛铁矿结构的含钛复合氧化物，这种结构实际上是刚玉晶格，其中M^{3+}离子被M^{2+}和M^{4+}离子交替取代。例如$MgTiO_3$、$MnTiO_3$、$NiTiO_3$以及钛铁矿$FeTiO_3$本身都是如此。

钛的其他复合氧化物如Mg_2TiO_4、和Zn_2TiO_4具有尖晶石型结构(图7.28)，它们是用相应的氧化物与TiO_2一起加热来制备。$Mn^{II}Ti_2^{III}O_4$是将MnO_2与TiO_2在1700K下共同加热时生成的。但在Ba_2TiO_4中，氧按四面体形配位于钛的周围，它是一种真正的钛酸盐。

许多锆的复合氧化物已经发现，这些物质可用金属氧化物或硝酸盐与ZrO_2一起以强热的方法制备。钙的化合物$CaZrO_3$是

钙钛矿型结构，但有几种$(M^{II})_2ZrO_4$化合物已知其为尖晶石型结构。

32.7. 其他非金属的二元化合物

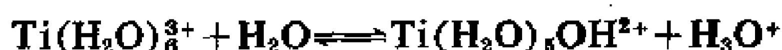
本族金属与硼强热便生成象 TiB 和 TiB_2 那样的坚硬和耐高温的硼化物。用类似的方法也可以制得碳化物 TiC 和 ZrC。一氮化物 TiN 和ZrN 也可在高温下用直接化合的方法制备。这些物质都具有 NaCl 型结构。Ti 原子按立方密堆积排列，而 C 或 N 原子占据八面体的空间。因为这些金属本身为 h.c.p. 晶格，所以这些晶格不能仅以膨胀来容纳非金属原子。

Ti 和 Zr 都能形成氮化物 M_3N_4。将 $TiBr_4$ 和 NH_2^- 离子在液氨中反应便生成氮化物 Ti_3N_4 而 Zr_3N_4 则是用 $Zr(NH_3)_4Cl_4$（NH_3 与 $ZrCl_4$ 反应而生成）的热分解法制备。Ti_3N_4 和Zr_3N_4 加热时都失去氮而转变成一氮化物。

三种金属与硫化合都生成二硫化物，这些二硫化物是具有金属光泽的半导体。已经证明 TiS_2 具有与 CdI_2 相似的结构。

32.8. 水溶液化学

在水溶液中的 Ti(III) 是以蓝紫色 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 离子存在，其吸收光谱已在 6.2.1.1. 节中讨论过，这种水合离子为中强酸。下列平衡：



$$Ti(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ti(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$$

的 pK_a 值为 3.9。六水合钛(III) 离子存在于一些矾中，如 $RbTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，也存于紫色的 $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ 中。

Ti^{4+} 离子由于强烈的极化性不能形成简单的水合络合物。虽然 IVA 族金属的盐具有象 $TiOSO_4 \cdot H_2O$、$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Zr(C_2O_4)_2$ 的实验式，但在水溶液或晶体内未必能有 MO^{2+} 离子

存在。高氯酸钛(IV)溶液内含有 $Ti(OH)_2(H_2O)_4^{2+}$ 离子，这种离子大致为八面体结构，而已经证明固体 $TiOSO_4 \cdot H_2O$ 含有锯齿形的 $(TiO)_n^{2n+}$ 链。在锆(IV)的晶体及水溶液中其离子的情况更为复杂。固体 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 含有 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ 离子，其中 Zr 原子被四对 OH 桥连接在畸变的正方形中。上述离子也可以认为是 Zr^{IV} 在 1*M* $HClO_4$ 溶液中存在的基本形式。

32.9. 络 合 物

本族元素的含卤络合物是令人感兴趣的，据报道 Na_3ZrF_7 和 Na_3HfF_7 含有五角双锥体的 MF_7^{3-} 离子，而 $(NH_4)_3ZrF_7$ 中 ZrF_7^{3-} 离子为旁帽的三棱柱形(图 32.4)，配位数为 8 的锆络合物也已发现，$Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ 含有正方扭棱柱形的 ZrF_8^{4-} 离子，$Cu_3Zr_2F_{14} \cdot 16H_2O$ 含有 $Zr_2F_{14}^{6-}$ 离子，其中两个扭棱柱形共用一棱边。

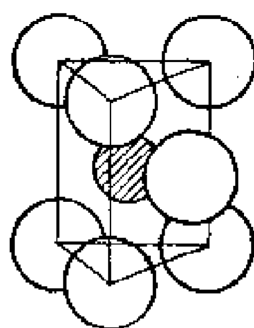


图 32.4. $(NH_4)_3ZrF_7$ 中的 ZrF_7^{3-} 离子

Ti 和 Zr 的四氯化物和四溴化物为路易斯酸，能与羧酸根那样的氧给予体以及各种磷、砷给予体形成加合物 MX_4L 和 MX_4L_2。加合物 MX_4L 似乎主要为二聚体，其中金属原子被一对卤桥连接。在 MX_4L_2 单分子中存在着大致为八面体配位的金属原子。

所有三种金属的四氯化物和四溴化物在惰性溶剂中都能与 β-二酮反应。八面体形的氯乙酰丙酮络合物 $MCl_2(acac)_2$ 中含有顺式氯。Zr 和 Hf 也能形成 $MCl(acac)_3$ 化合物，其中金属原子的配位数为 7。

由非氧给予体原子的二齿配位体组成的络合物也已发现。邻苯撑双二甲基胂与所有三种金属的四氯化物都能形成络合物 $MCl_4(diars)$ 和 $MCl_4(diars)_2$。在化合物 $TiCl_4(diars)_2$ 中存在着

十二面体配位的钛原子，它是第一列d区金属中少有的8配位络合物早期的例子。钛的醇盐已广泛研究过，它们可用下列形式的反应制备：



$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 \longrightarrow Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl$$

这些化合物被用作耐热涂料，在涂料中最后水解为TiO_2。这些醇盐是易于蒸馏或升华的液体或固体，而且能溶于非极性有机溶剂，也已证明$Ti(OEt)_4$固体为四聚体，其中OBt基中的氧原子近似以八面体形配位于四个钛原子。有些OEt基起桥联作用，有些OEt基则为端基。

钛和锆二者都能形成挥发性的无水"四硝酸盐"，它们是共价络合物而不是盐。当用N_2O_5处理水合硝酸盐时便生成$Ti(NO_3)_4$，而$Zr(NO_3)_4$是将N_2O_5作用于$ZrCl_4$所形成的加合物缓慢加热后形成的。在这些分子中，二齿配位体NO_3根通过排列在十二面体角上的氧原子与金属原子进行配位，而N原子则排列在有畸变的四面体内。锆也能形成一些四羧酸盐，一种硼氢化物$Zr(BH_4)_4$和一种无水草酸盐，它们都是共价型分子络合物。

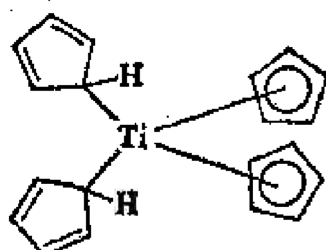
32.10. 有机金属化合物

与IV B族的Ge、Sn和Pb不同，IVA族金属不能形成牢固的金属—碳σ键。用苯基锂处理$Ti(OPr^i)_4$可获得固体$C_6H_5Ti(OPr^i)_3$，虽然它迅速被空气或水氧化，但在室温下，在惰性气氛中是稳定的。CH_3TiCl_3和$Ti(CH_2Ph)_4$也是含有Ti—C σ键而具有中等稳定性的化合物。

虽然IVA族金属不能形成许多用σ键合的有机金属化合物，但它们在形成用π键合的有机金属化合物的能力方面显示了过渡金属的通性。在四氢呋喃中用C_5H_5Na处理$TiCl_4$可得深红色抗磁性的二氯化二茂络钛$(C_5H_5)_2TiCl_2$。相应的氟化物、溴化物和

碘化物已经发现，也有$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrBr_2$和$(\pi\text{-}C_5H_5)_2HfCl_2$，它们在空气中都是稳定的。

四茂钛$(C_5H_5)_4Ti$已经制出，其结构如下：这个分子具有两种瞬变形式，首先是σ键合的C_5H_5进行"环旋离"(18.2.5.)，其次是σ键合的环与π键合的环迅速交换其地位，结果使298K时的^1H的n.m.r.具有单一的宽吸收谱。



当$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$在四氢呋喃中以钠还原时，即生成实验式为$C_{10}H_{10}Ti$的化合物。它有两个异构体，其中一个已表明是二聚体，它的每个Ti原子与一个像碳烯的C_5H_4基、一个$\pi\text{-}C_5H_5$基以及二个桥连氢原子相连。此化合物与一氧化碳作用即转变为$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$，它是本族元素唯一经过充分鉴定的羰基化合物。有趣的是$C_{10}H_{10}Ti$也能吸收氮分子，吸氮后的产物水解时大部分的氮变为氨放出(20.4.1)。

进修读物

R.J.H. Clark, The chemistry of titanium and vanadium, Elsevier, Amsterdam, 1968.

I. Shiihara, W.T. Schwartz and H.W. Post, The organic chemistry of titanium, Chem. Rev., 61 (1961) 1.

W. Fischer, The separation of zirconium and hafnium by liquid—liquid partition, Angew. Chem. Internat. Ed., 5 (1966) 15.

T.E. MacDermott, The structural chemistry of zirconium compounds, Co-ord. Chem. Rev., 11 (1973) 1.

E. M. Larsen, Zirconium and hafnium chemistry, Adv. Inorg. and Radiochem., 13 (1970) 1.

A. D. McQuillan and M. K. McQuillan, Titanium, Butterworth, London, 1956.

W. B. Blumenthal, The chemical behaviour of zirconium, Van Nostrand, Princeton, 1958.

G. L. Miller, Zirconium, Butterworth, London, 1954.

R. J. H. Clark, D. C. Bradley and P. Thornton, The chemistry of titanium, zirconium and hafnium, Pergamon, Oxford, 1975.

P. C. Wailes, R. S. P. Coutts and H. Weigold, Organometallic chemistry of titanium, zirconium, and hafnium, Academic Press, New York, 1974.

第三十三章　钒、铌和钽(VA族)

33.1. 金　　属

钒、铌和钽是典型的过渡金属。它们的第一电离能在650—675kJ·mol^{-1}(表33.1)范围内。这类金属都是b.c.c.晶格的晶体，具有高熔点(表33.2)且在其化合物中呈现多种氧化态。其金属易被钝化以致无法制成真正的可逆电极，因而测定它们的标准电极电位是非常困难的。尽管计算的数值表明这类金属是很强的还原剂，但它们与冷的、稀的非氧化性酸并不发生反应。镧系收缩的结果使Ta的金属半径与Nb的非常接近，因而，正如紧接它们前面的元素Zr和Hf一样，这两种金属在化学上非常相似。由Ta

表 33.1　钒、铌和钽的原子性质

	V	Nb	Ta
Z	23	41	73
电子构型	[Ar]$3d^3 4s^2$	[Kr]$4d^4 5s^1$	[Xe]$4f^{14} 5d^3 6s^2$
$I(1)$/kJ·mol^{-1}	651	654	675
金属半径/pm	134	146	146
$r_{M^{5+}}$/pm	56	70	73

表 33.2　钒、铌和钽的物理性质和电极电位

	V	Nb	Ta
ρ/g·cm^{-3}	6.11	8.57	16.6
m.p./K	2190	2740	3270
E°, M^{IV}_{aq}/M/V	−1.5		
E°, M^{V}_{aq}/M/V		−0.6	−0.7

的金属半径小所导致的另一结果是Ta的密度高，几近Nb的两倍。

虽然这类金属在室温下不活泼，但加热时可与许多非金属化合。所有这三种金属在氧气中燃烧都产生五氧化物。在钒与卤素的反应中，其产物取决于卤离子的极化率，如在570K时V与F_2反应而生成VF_5，在770K时与Cl_2反应而生成VCl_4，在420K时与Br_2反应而产生VBr_3。然而大部分Nb和Ta的五卤化物能通过直接化合而制得，甚至在570K时I_2与Nb反应也能生成NbI_5。这类金属也可由直接化合而形成氮化物、砷化物、碳化物、硅化物和硼化物，这些化合物大部分为间充型。此类金属不易溶于冷的无机酸中，但它们却易溶于热的HF和HNO_3混合酸以含氟络合物的形式进入溶液。令人意外的是所有这三种金属均能与熔融碱反应，皆放出H_2，并生成了象铌酸盐那样的含氧酸盐。

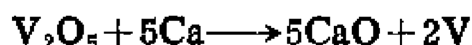
33.2. 元素的存在和分离

33.2.1. 钒

钒(占岩石圈的0.02%)分布很广——现已发现的钒矿多于六十种——但很少有开采价值。钾钒铀矿$K(UO_2)VO_4\cdot1.5H_2O$是铀与钒的共同矿源，与磷灰石同晶型的钒铅矿$Pb_5(VO_4)_3Cl$也可用以制备钒，但当前从生产铁和钛的矿渣中提取钒的数量正在增多。

通常的工业生产中，将钒铅矿或含钒矿渣与NaCl一起焙烧，钒便转变为钒酸钠。用水浸出钒酸钠，当浸出液被酸化时，即有一红色的多钒酸盐沉淀出来。它在950K熔融即得工业级V_2O_5，或将它溶于Na_2CO_3水溶液中，用NH_4^+离子沉淀出NH_4VO_3，加热至700K，钒酸铵便转变成等级较高的V_2O_5。

在加压容器中含有少量碘时，以Ca还原V_2O_5即可制得金属钒：



$$V_2O_5 + 5Ca \longrightarrow 5CaO + 2V$$

容器中加入一些 $CaCl_2$ 作为生成的 CaO 的助熔剂。

金属钒通常采用电解熔融的 $NaCl/LiCl/VCl_2$ 混合物的方法来精炼，对除去其中间充的氧、氮和氢这是一个特别有效的方法。也可用"碘法"——升华和热分解 VI_2 来制备纯的金属钒。

在铁存在的情况下，用铝热法还原 V_2O_5 可制得钒铁合金，此合金用作高速工具钢。它能改善钢的晶粒和碳化物的结构，并且由于与存在的碳化合生成了 V_4C_3，也增进了钢在高温下的硬度。纯钒的抗张强度小，它是一种软的可延性金属。

33.2.2. 铌和钽

这两种元素都是稀有的、铌约占岩石圈的 $10^{-4}\%$，钽约占岩石圈的 $10^{-5}\%$。有一种含有铁、锰的铌酸盐和钽酸盐的混合物的矿 $(Fe, Mn)(Nb, Ta, O_3)_2$，当其中所含的铌多于钽时称为铌铁矿，反之，称为钽铁矿。这两种金属的另一矿源是烧绿石，这是一种碳酸盐和硅酸盐的碳酸岩矿石，夹杂有一些铌酸盐和钽酸盐。在 350K 时用盐酸浸渍铌铁矿或烧绿石十小时，使铌和钽进入溶液。通常用溶剂萃取法来分离它们，在弱酸性的水溶液中钽先为甲基异丁酮萃取出来，然后使溶液呈强酸性，铌就能为更多的上述纯有机溶剂所萃取。将这含铌有机相与去离子水一起振荡可回收铌，再以沉淀法得到 $NbOF_3$，将其过滤、干燥并煅烧为 Nb_2O_5。金属铌可用碳还原 Nb_2O_5 或用钠还原 $NbCl_5$ 的方法来制备。钽从有机相中回收的方法与此相似，用 KF 将它沉淀为 K_2TaF_7，将这沉淀物干燥，并用钠还原为金属钽。

铌用于防止奥氏体钢中的晶间腐蚀，铌的碳化物是硬质工具钢中的成分。组成为 Nb_3Sn 的铌锡合金是极好的超导材料。

钽能抗腐蚀，而用于化学研究和工厂设备。钽对人体组织具有最小的异物反应，因此在外科手术中得到应用。可能由于在含氧

酸的电解液中，金属 Ta 的表面形成一层薄的阳极膜，所以它可用作电解整流器和电容器。

33.3. 氧 化 态

象 CO 那样的 π 接受体一般可使金属的最低氧化态得以稳定，所以这三种金属的含羰基的阴离子 $M(CO)_6^-$ 是在 CO 的压力为 30MPa 下，于二甘醇二甲醚 $O(CH_2CH_2OCH_3)_2$ 中，用钠还原五氯化物来制备。钒的化合物$[Na(O(CH_2CH_2OCH_3)_2)_2]V(CO)_6$可被氧化成深绿色的顺磁性六羰基络合物，这种络合物为八面体型分子，这对于 18 电子规则(17.12.3.)是一个例外。

当有羰基和联吡啶那样的配位体时这些金属的 +1 价态也是稳定的。虽然+2 价态有含 $V(H_2O)_6^{2+}$ 离子的硫酸复盐那样很确定的化合物，但+2 价态并不重要。所有钒的三卤化物都已发现，并有钒(III)的钒以及许多象 $V(C_2O_4)_3^{3-}$ 和 $V(CN)_6^{3-}$那样的阴离子络合物。+4 价是钒的重要价态之一，可以卤化物如 VCl_4 和 VBr_4、氧钒化合物如 $VOCl_2$ 和 $VOSO_4$ 以及深蓝色的 VO_2 为代表。铌和钽形成一些四卤化物，其中碘化物是最为熟知的，它们也能与中性配位体如吡啶和联肼形成络合物。

表 33.3 钒、铌和钽的各种氧化态的典型化合物和离子

	V	Nb	Ta
-1	$V(CO)_6^-$	$Nb(CO)_6^-$	$Ta(CO)_6^-$
0	$V(CO)_6$		
+1	$V(dipy)_3^+$	$(\pi\text{-}C_5H_5)Nb(CO)_4$	$(\pi\text{-}C_5H_5)Ta(CO)_4$
+2	$V(CN)_6^{4-}$		
+3	$V(NH_3)_6^{3+}$	$NbCl_3$	$TaBr_3$
+4	K_2VCl_6	$NbCl_4$	TaO_2
+5	$VOCl_3$	NbF_5	Na_3TaF_8

与前一族一样，V、Nb 和 Ta 的最普通的氧化态 B 是其最高

价态+5。铌和钽与四种卤素都能形成五卤化物，也能生成M_2O_5。+5价金属有许多钒酸盐、铌酸盐和钽酸盐，同样也有许多含卤络合物。钒有氟化物VF_5、氧化物V_2O_5和卤氧化物如$VOCl_3$、$VOBr_3$。在水溶液中钒的四种高氧化态之间的关系见表 33.4。

表 33.4　溶液中钒的化合物

钒的电荷数	+5		+4		+3		+2
最常见的离子和相应的还原剂	VO_3^-	$\xrightarrow{Fe^{2+}}$	VO^{2+}	$\xrightarrow[或SO_2]{Sn^{2+}、Ti^{3+}}$	V^{3+}	$\xrightarrow[或Cr^{2+}]{Zn}$	V^{2+}
在水溶液中的颜色	无色		蓝色		绿色		紫色
氧化还原电位		+1.0 V		+0.3 V		−0.2 V	
典型的化合物	NH_4VO_3		$VOCl_2$ $VOSO_4$		$V_2(SO_4)_3$		VSO_4
典型的络合物			$VO(SCN)_4^{2-}$		$V(NH_3)_6^{3+}$		$V(CN)_6^{4-}$

33.4. 卤　化　物

钒的卤化物和卤氧化物列于表 33.5 中。只有一种五卤化物VF_5，它是在 600K 时用直接化合法制得的，但钒的氧化态形式上为+5的还有三氧卤化钒：



$$2VF_3+O_2\xrightarrow{加热}2VOF_3\ （白色固体）$$



$$V_2O_5+碳\xrightarrow{在Cl_2中加热}VOCl_3\ （液体，b.p. 400K）$$



$$V_2O_5+碳\xrightarrow{在Br_2中加热}VOBr_3\ （液体，b.p. 403K）.$$

棕色的液态VCl_4是在 800 K时用直接化合法制得的，而黄绿色的固态VF_4是在氟立昂溶剂中以VCl_4与HF 反应而制得的。

三卤化物VBr_3和VI_3可由单质制备，但VCl_3是用HCl 气体处理金属的方法获得的，这深色的固体从水中结晶出来，成为含有六个结晶水的绿色晶体。黄色的VF_3晶体是VCl_3与干燥的 HF

长时间加热而形成的。

当 VCl_3 在氮气中被加热至 800K 时，即发生歧化反应：



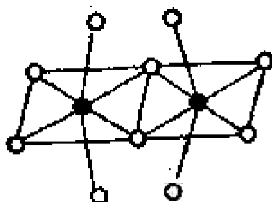
$$2VCl_3 \longrightarrow VCl_2 + VCl_4$$

蒸去 VCl_4，剩下 VCl_2。在加热时，VBr_3 和 VI_3 都失去部分卤素，分别形成棕色的 VBr_2 和紫色的 VI_2。后者可用于碘法制备纯钒。在 900K 时，用 HF 气体与 VCl_2 反应可制得蓝色的 VF_2 固体。

表 33.5　钒的卤化物和卤氧化物

电荷数	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+2	VF_2	VCl_2	VBr_2	VI_2
+3	VF_3	VCl_3	VBr_3	VI_3
	$VF_3\cdot6H_2O$	$VCl_3\cdot6H_2O$	$VBr_3\cdot6H_2O$	$VI_3\cdot6H_2O$
+4	VF_4	VCl_4		
	VOF_2	$VOCl_2$	$VOBr_2$	
+5	VF_5			
	VOF_3	$VOCl_3$	$VOBr_3$	
	VO_2F	VO_2Cl		

铌和钽的重要卤化物为五卤化物(这些化合物均可采用直接化合的方法制备)以及卤氧化物如 $NbOCl_3$、$NbOBr_3$ 和 $TaOBr_3$。但通过晶体的X射线衍射研究表明它们在固态时是由 M_2X_{10} 结构单元组成的，在 M_2X_{10} 中含有以一边相联的两个畸变八面体，如下图：



卤氧化物通常是用五卤化物在氧气中加热的方法制得的。卤氧化物比相应的卤化物难挥发，因而可用升华法使它们分离。氟氧化物 NbO_2F 和 TaO_2F 的结构是有趣的，它们具有 ReO_3 型晶格(图 7.23)，分布在阴离子位置上的O和 F 是不规则的。

除 TaF_4 外，Nb 和 Ta 的四卤化物都可在高温下用 Nb、Ta、氢或铝还原五卤化物的方法制备。它们是抗磁性物质，这显然是由于它们含有"金属—金属"键引起的。

将四卤化物进一步还原可得到 Nb 和 Ta 的表面氧化态为 +2 到 +3 的一系列化合物。其中大多数已知是簇状化合物，它们最常见的阳离子以双卤离子桥联成晶体，因此实验式为 Ta_2Cl_5 的化合物应写成 $[Ta_6Cl_{12}]Cl_{6/2}$，它表示每个阳离子簇共以六个 Cl^- 离子与其他三个簇相连。$M_6X_{12}^{n+}$ 离子(n=2, 3 或 4) 的溶液化学还有广泛的内容。象 $Nb_6Cl_{15}\cdot 7H_2O$ 和 $Ta_6Cl_{16}\cdot 7H_2O$ 这样的盐已从溶液中分离出来，前者含有顺磁性的 $Nb_6Cl_{12}^{3+}$ 离子，后者含有抗磁性的 $Ta_6Cl_{12}^{4+}$ 离子。含有金属簇的负离子络合物也已获得。例如，由含有 $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ 离子和 Cl^- 离子的水溶液能够制得 $Nb_6Cl_{18}^{n-}$ (此处 n=2, 3 或 4) 的四乙铵的化合物。

这些卤化物可形成许多络合物，特别是五氟化物和氟氧化物与其他金属氟化物相化合时：



$$VF_5 \xrightarrow{KF\ 在\ HF\ 中} KVF_6$$



$$TaF_5 \longrightarrow KTaF_6,\ K_2TaF_7\ 和\ K_3TaF_8$$



$$NbOF_3 \longrightarrow Na_3NbOF_6,\ ZnNbOF_5\cdot 6H_2O$$

在 Na_3TaF_8 中，TaF_8^{3-} 离子具有稍微畸变的正方扭棱柱体(图 33.1.)。含有 NbF_7^{2-} 离子的盐已经制得，但含 NbF_8^{3-} 离子的盐尚未得到，似乎存在于无水 HF 中的最高含氟阴离子是 MF_6^-。

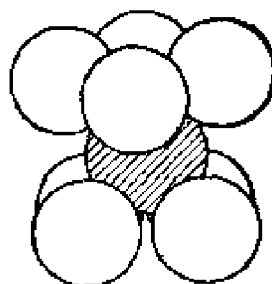


图 33.1. 正方扭棱柱体，Na_3TaF_8 中的 TaF_8^{3-} 结构

许多五卤化物能与给予体分子形成加合物，如 $NbF_5\cdot OEt_2$，$TaF_5\cdot SEt_2$，$NbCl_5\cdot(C_5H_{11}N)_6$ 和 $TaCl_5\cdot(C_5H_5N)_2$。

33.5. 氧 化 物

在过量的氧中加热金属钒，或加热实验式为 NH_4VO_3 的偏钒酸盐均可制得桔黄色的 V_2O_5:

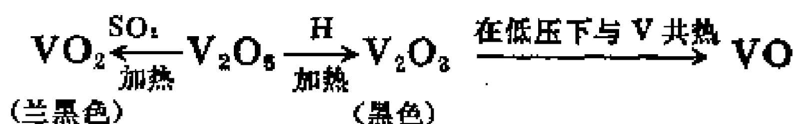


$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

这种氧化物能够溶于强碱而生成正钒酸盐 $M^{I}_3VO_4$。其中有些(如 $Na_3VO_4\cdot 12H_2O$, $K_3VO_4\cdot 6H_2O$)可以从pH>12的溶液中结晶出来。加 NH_4Cl 于任一这类溶液中都可沉淀出 NH_4VO_3。将这盐在10%醋酸中煮沸一段时间便转变为金色的 $NH_4V_3O_8$，这不过是许多种多钒酸盐中的一种。十钒酸盐含有 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 离子，在这离子中十个VO_6 八面体彼此共边——它们是同多酸阴离子，与 VIA 族中所遇见的那些阴离子(34.6.)相似。

V_2O_5 的碱性水溶液中存在着各种多钒酸盐的离子。在V_2O_5浓度为 10—100$mol\cdot m^{-3}$ 的溶液中，通过光谱分析和电位分析表明 pH<2 时主要是 VO_2^+ 离子，但在 pH 为 2 至 pH 为 6.5 之间，存在着 $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$ 和 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 离子，其比例取决于溶液的 pH 值。在高 pH 的情况下多数为 $V_2O_7^{4-}$ 和VO_3^{3-} 离子。但在低浓度时 (V_2O_5 的浓度<0.1$mol\cdot m^{-3}$) 出现单核离子：VO_4^{3-}、HVO_4^{2-}、$H_2VO_4^-$、H_3VO_4 和VO_2^+ 等，其比例也取决于 pH值。

五氧化二钒通过还原即转变为其他氧化物：



$$\underset{(\text{兰黑色})}{VO_2} \underset{\text{加热}}{\overset{SO_2}{\longleftarrow}} V_2O_5 \underset{\text{加热}}{\overset{H}{\longrightarrow}} \underset{(\text{黑色})}{V_2O_3} \xrightarrow{\text{在低压下与 V 共热}} VO$$

其中 VO 具有岩盐型结构，V_2O_3 具有刚玉型结构，而 VO_2 具有金红石型结构，但具有某种晶格结构的组成范围总是很大的，例如象 $VO_{1.35}$ 那样低的组成，据说仍保持着刚玉型结构，而岩盐型结构的组成范围约从 $VO_{0.85}$ 至 $VO_{1.15}$。

组成在 $VO_{1.86}$ 与 $VO_{1.86}$ 之间的氧化物可能是多相的，这些

相构成以金红石型结构为基础的V_nO_{2n-1}(其中$n=3$、4、5、6、7或8)同一系列物质。V_2O_5 是很好的表面催化剂（如在将 SO_2 氧化成 SO_3 的反应中），其理由几乎可肯定为：在加热的情况下它易于产生氧的空位。V_2O_5 的结构是复杂的：它是由 VO_5 畸变三角双锥体所形成的双链以 V—O—V 键连接而成的层状结构①。

钒的水合氧化物已经制得，以 SO_2 还原酸化的钒酸盐溶液后，在惰性气氛中将溶液浓缩即得玫瑰红的 $VO(OH)_2$。黑色 $V_3O_5(OH)_4$ 结晶是在有浓 NH_4Cl 存在之下用 Zn 还原钒酸的方法来制备的。利用 OH^- 离子从钒(III)溶液中可沉淀出 V^{III} 的水合氧化物，但它在空气中迅速被氧化。

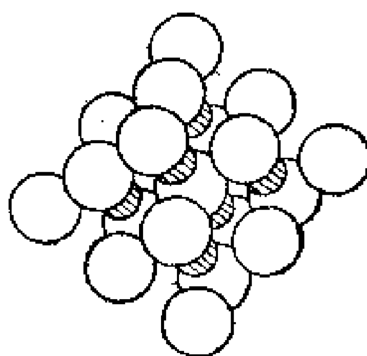


图 33.2. $Ta_6O_{19}^{8-}$ 离子

白色的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 比 V_2O_5 更难于还原。在高温下用氢可把 Nb_2O_5 还原成具有类金红石型结构的 NbO_2。用同样的方法处理 Ta_2O_5 虽然能够产生一个含有少数间充型金属原子的能导电的相，但却不能将所有的钽还原为＋4 价。

铌和钽的五氧化物是酸性氧化物。Ta_2O_5 与苛性碱一起熔融便得 $M_8^ITa_6O_{19}$ 形式的多钽酸盐。最好把 $Ta_6O_{19}^{8-}$ 阴离子看成由 TaO_6 八面体所构成的八面体，这些 TaO_6 八面体的边彼此共用，并且其中有一个氧原子为六个八面体所公有(图 33.2)。偏钽酸盐和焦钽酸盐如 $Ca(TaO_3)_2$ 和 $Ca_2Ta_2O_7$ 也已发现。具有钙钛矿($CaTiO_3$)型结构的化合物$NaNbO_3$已用 Nb_2O_5 与 Na_2CO_3 一起加热的方法制得，而大多数称为铌酸盐和钽酸盐的化合物最好看作混合的金属氧化物。然而，在$ScNbO_4$中确实存在着正四面体的

① 参阅 A. F. Wells: Structural Inorg. Chemistry. 4th. ed., p. 470 图 12.19(c)。译者注

NbO_4^{3-}离子。

33.6. 其他非金属的二元化合物

33.6.1. 碳化物

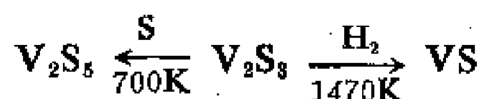
将钒、铌、钽的氧化物与碳强热便形成非常硬的碳化物，这些碳化物的实验式为 MC，并具有 NaCl 型结构。钒也可形成具有缺陷结构的 V_4C_3，在其晶格的某些位置上缺少碳原子。

33.6.2. 氮化物

这类金属在高温下与氮化合便得到硬的、非常稳定的氮化物 VN、NbN 和 TaN。这些氮化物不与冷酸作用，但在高温下水蒸气与它们反应而生成氧化物和 NH_3。将适当的卤化物与氨一起加热便可得不稳定的高氮化物 Ta_3N_5 和 VN_2。

33.6.3. 硫化物

钒的最稳定的硫化物是将 CS_2 通过 V_2O_5 时生成的 V_2S_3，它能转变为 V_2S_5 和 VS。

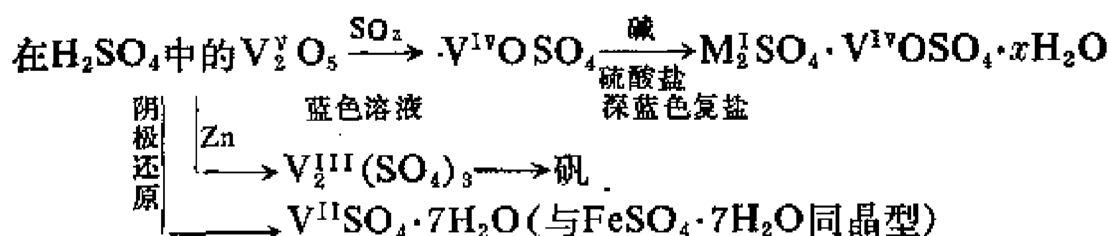


$$V_2S_5 \xleftarrow[700K]{S} V_2S_3 \xrightarrow[1470K]{H_2} VS$$

在炽热下用 CS_2 还原 Ta_2O_5 便生成 TaS_2，它是钽的唯一的硫化物。NbS_2 可用单质直接化合而成。VS_4^{3-} 离子具有 MnO_4^- 那样的深紫色，所以是很趣的。大概这颜色也是由于电荷转移吸收所引起，因为这里没有部分填充的 *d* 轨道。

33.7. 钒和铌的含氧酸盐

钒的硫酸盐是唯一重要的含氧酸盐。从钒电荷数为＋5的 H_2SO_4 溶液中未能得到固体硫酸盐，但是将溶液还原却分别得到钒的电荷数为＋4，＋3 和＋2 的硫酸盐。



在300 K，用 N_2O_5 处理 $NbCl_5$，已经制得铌的硝酸盐 $NbO(NO_3)_3$。



$$NbCl_5 + 4N_2O_5 \longrightarrow NbO(NO_3)_3 + 5NO_2Cl$$

33.8. 有机金属化合物

钒、铌和钽与其他过渡金属的情况一样，π 键合的有机金属化合物比 σ 键合的多得多。它们的茂基化合物是很有趣的。用茂基钠处理 VCl_4 可制得淡绿色顺磁性的 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl_2$。用同样试剂处理 VCl_3 可得暗紫色顺磁性的 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$。根据X射线对后者测定的结果，认为它具有"夹心"结构。此化合物在大多数有机溶剂中都是可溶的，而且对空气很敏感。

用锌汞齐还原 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl_2$ 得 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl$；此化合物与苯基锂反应得 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VC_6H_5$，其中苯基以 σ 键与金属结合。用茂基钠处理 $NbBr_5$ 已经制得三溴化二茂铌(V) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbBr_3$。

化合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3$ 是很有趣的，因为它的质子 n. m. r. 谱表明它含有非平行的 C_5H_5 环，但尚未证明环和金属之间的键与二茂铁那样的化合物中的键的根本差别是什么。很活泼的化合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbH$ 能与乙烯形成特别稳定的加合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbH(C_2H_4)$，这是已经制成的一种很罕见的含有氢和烯烃的络合物。

33.9. 络　合　物

本族金属形成许多络合物。当氧化态为+5时，经常出现较高的配位数，如前面提到的 TaF_8^{3-} 离子以及与 ZrF_7^{3-}（图 32.4）有相同形状的 NbF_7^{2-} 和 TaF_7^{2-} 离子。许多五卤化物能与氧、氮给

予体反应:



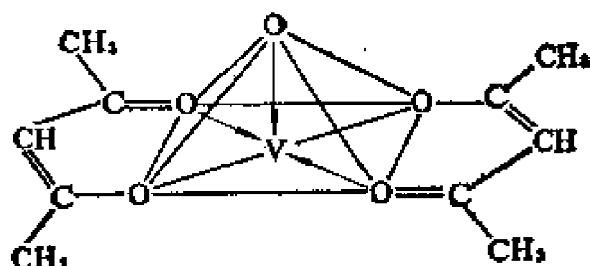
$$NbCl_5 \xrightarrow{NHEt_2} NbCl_3(NEt_2)_2 \cdot NHEt_2$$



$$TaBr_5 \xrightarrow[\text{在乙醇中}]{\text{乙酰丙酮}} TaBr_2(acac)(OEt)_2$$

$NbCl_5$ 和 $TaCl_5$ 均与 $POCl_3$ 形成 1:1 的加合物,它们在苯中都是单分子的。在某些有机溶剂中, $NbCl_5$ 与 HCN 反应而生成络合酸 $HNbCl_5CN$; 这种酸的三乙铵盐 $Et_3NH[NbCl_5CN]$ 已经分离出来。

+4 价的钒与水杨酸、邻苯二酚、β-二酮形成螯合物。例如, $M^{I}_{2}[VO(OC_6H_4CO_2)_2]$, $M^{I}_{2}[VO(C_6H_4O_2)_2]C_6H_6O_2 \cdot xH_2O$ 和 $VO(acac)_2$。在最后这个化合物中 V 原子的位置在氧原子组成的正方棱锥形的中心附近:



钒(IV)的五配位络合物如乙酰丙酮络钒(IV)与给予体氮和磷形成的加合物,其中金属原子成为八面体配位结构。强给予体从 V═O 键的反向引入,使该键的伸缩频率明显下降,证明金属原子从氧接受电子的能力减弱。其他钒(IV)的络合物不仅有烷氧化物 $V_2(OEt)_8$ 和二烷基氨化物 $V(NR_2)_4$, 还有加合物 VCl_4L_2(其中 L 为烷基膦)。Nb 和 Ta 的四卤化物能与给予体氮、氧或硫形成加合物。具有单齿给予体的络合物通常为 MX_4L_2 型,并可能具有顺式的八面体构型。具有二齿配位体如 o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$的络合物据信环绕着金属的原子为十二面体排列。

钒(III)的卤化物与某些氮或硫的给予体形成五配位的 1:2 的加合物:



$$VCl_3(SMe_2)_2 \qquad VBr_3(NMe_3)_2$$

在草酸盐螯合物、β-二酮和邻苯二酚的络合物中也存在着这种氧化态:



$$V(C_2O_4)_3^{3-} \qquad V(C_6H_4O_2)_3^{3-} \qquad V(acac)_3$$

最后这种络合物是一个深绿色的固体，不溶于水，但溶于许多有机溶剂。含氰基和硫氰基的络合物 $K_3V(CN)_6$ 和 $K_3V(CNS)_6$ 也已发现。

钒(II)的络合物以 $K_4V(CN)_6$ 为代表，钒(II) 也形成硫酸钾镁矿 ("schönite") 一类的硫酸盐如 $K_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$，不过与其把它当作络合物倒不如看成是复盐。

进修读物

M. T. Pope and B. W. Dale, Isopoly-vanadates, niobates and tantalates, Q. Rev., 22 (1968) 527.

F. Fairbrother, The chemistry of niobium and tantalum, Elsevier, Amsterdam, 1967.

J. Selbin, The chemistry of oxovanadium(IV), Chem. Rev., 65 (1965) 153.

F. Fairbrother, The halides of niobium and tantalum, in Halogen Chemistry, Vol. 3, Ed., V. Gutmann, Academic Press, London and New York, 1967.

W. Rostoker, The metallurgy of vanadium, Wiley, New York, 1958.

R. J. H. Clarke, The chemistry of titanlum and vanadium, Elsevier, Amsterdam, 1968.

G. W. A. Fowles. Halide and oxyhalide complexes of elements of the titanlum, vanadium and chromium subgroups, in Preparative inorganic reactions, Interscience, New York, 1964, p. 126.

R. J. H. Clark and D. Brown, The chemistry of vanadium, niobium and tantalum, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十四章　铬、钼和钨(VIA族)

34.1. 引　　言

虽然铬和钼两种元素的基态电子构型为 d^5s^1，与钨的 d^4s^2 对比有所不同，但是本族也象 d 区元素中它前面的各族一样，在第 4 周期后元素的性质即发生显著转变。铬与其他两种元素明显的区别在于：铬能生成正二价和正三价的水合离子。这些离子与第 4 周期的其他过渡金属所生成的离子相似。

由于镧系收缩的结果，钼和钨的金属半径相等，同样它们的 4+ 阳离子半径也相等(表 34.1)。按铬在周期表中的位置，它的第一电离能偏低，而 Mo 和 W 的则没有什么特殊。

表 34.1　铬、钼和钨的原子性质

	Cr	Mo	W
Z	24	42	74
电子构型	$[Ar]3d^54s^1$	$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	653	692	770
金属半径/pm	127	139	139
离子半径M^{3+}/pm	64		
$r_{M^{4+}}$/pm	55	68	68

这三种金属都是银白色的，室温时具有 b.c.c. 晶体的结构，细心提纯后的金属都相当软。熔点高(表 34.2)，每一金属的熔点在相应的同系列过渡金属中都是最高值，如在一切金属中，钨就具有最高的熔点，所以可用它做电灯泡中的灯丝。从电极电位 E^0，$Cr^{3+}/Cr=-0.74V$ 看，铬是一个强还原剂，但是它的表面生成了

坚韧的氧化膜而使活泼性受到了抑制。由于铬耐腐蚀，可以将它镀在钢的表面作为优良的保护镀层。

表 34.2 铬、钼和钨的物理性质

	Cr	Mo	W
ρ/g·cm^{-3}	7.14	10.8	19.3
m.p./K	2180	2890	3680

室温时这些金属不太活泼。无论是 Mo 或者 W 都不易溶于非氧化性酸，然而 Mo 容易被浓 HNO_3 和HF 的混合物所侵蚀。铬可溶于冷 HCl，但是能被 HNO_3 钝化。这些金属在高温时则活泼得多，它们可以与氧、硫、氮、碳、硅和硼相化合，而且与后四种元素生成的产物大多数是间充化合物。Mo和 W 在红热时与氧直接化合生成三氧化物 MoO_3 和 WO_3，但是用这种方法 Cr 只能生成 Cr_2O_3。在冷的情况下，氟可与这些金属反应，而其他卤素仅仅在强热时才可以和它们反应。

34.2. 元素的存在、分离和性质

34.2.1. 铬

铬(占岩石圈的 0.02%) 可从铬铁矿($FeCr_2O_4$)制得，后者是一种尖晶石。在电炉里用碳直接还原这种化合物可以生成一种铬铁合金。它能制不锈钢(含 12—26%Cr)和工具钢(含 3—6%Cr)。用电解铬矾水溶液的方法，可以获得纯度为 99.8%的铬，铬矾是将铬铁合金溶于硫酸制取的。铬可电镀在其他物体表面上作为装饰，但因为这种装饰性镀层是有孔隙的，所以最好先在钢上镀镍或镀铜，再在上面镀铬。最纯的铬是在加热至 1500K 的灯丝上将碘化铬分解而制得的，而碘化铬是在 1050K 从单质合成的。

铬在冷的 HCl 和 H_2SO_4 中能慢慢溶解，加热时溶解得快些，

但它完全不溶于 HNO_3 中。在 900K 时它与氯反应，在红热情况下与溴反应，在 2300K 时与氧反应，在红热时与水蒸气反应：



$$2Cr + 3X_2 \longrightarrow 2CrX_3 \qquad (X = Cl \text{ 或者 } Br)$$



$$4Cr + 3O_2 \longrightarrow 2Cr_2O_3$$



$$2Cr + 3H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 3H_2$$

34.2.2. 钼

钼（占岩石圈的 $1.5\times10^{-4}\%$）是从辉钼矿（MoS_2）中提取的，因为 MoS_2 是层状结构，所以特别适用于作高温、高压下使用的润滑剂。矿石中 MoS_2 的含量低，通常在 0.3% 左右，但是用浮选法可以使它的含量达到 90%。将 MoS_2 焙烧即变成 MoO_3，后者或用升华法提纯或用氨处理使变成钼酸铵。在 1000K 时用氢还原 MoO_3 或者还原钼酸铵制得钼粉，约在 2500K 和 2MPa 于氢气氛中烧结钼粉即生成块状的金属钼。它可以用于制造高韧度的钢和作电灯里钨丝的支撑。世界年产量约为 6 万吨。

钼在室温时即与氟反应，与 Cl_2 和 Br_2 反应需在 600K 以上，但是除非在压力下不与碘反应。所以和铬不同，最纯的钼不能用碘法制取，而必须用氢来还原精制的 MoO_3。钼不受 HCl、HF 或者 H_2SO_4 侵蚀。钼与 HNO_3 开始时发生反应，但是很快变成钝态。然而，熔融的氧化剂如 Na_2O_2、$KClO_3$ 和 KNO_3 可以很快地侵蚀钼。

34.2.3. 钨

钨（占岩石圈的 $1.6\times10^{-4}\%$）主要从白钨矿（$CaWO_4$）或从黑钨矿制得，后者是一种 $FeWO_4$ 和 $MnWO_4$ 的混合晶体。世界上生产的金属钨（年产一万五千吨）中约 90% 用于制造铁合金，主要是工具钢（含 18—20% W）。为了制备钨铁合金可在电炉内用焦炭还原含锰少的、高品位的 $FeWO_4$ 精砂。灯泡中用的钨是从 $CaWO_4$ 制备的：先加 HCl 使它转化成钨酸，随即将它溶解于碱溶液中，

然后以酸沉淀得到纯制的钨酸。将钨酸煅烧成 WO_3，再用氢还原成粉状金属，采用制钼同样的方法可将它转化成块状钨。工业上，钨的最重要化合物是碳化物，它是在高温下由单质直接化合而成。碳化钨与钴粉一起烧结，可以生成一种和金刚石硬度差不多的物质，可用于要求耐磨性很高的场合，如作岩层钻探工具。

钨的化学活泼性与钼非常相似，但是将Mo氯化时生成$MoCl_5$，溴化时则生成 $MoBr_3$，而钨在同样情况下则成为六卤化物。

34.3. 氧 化 态

同前两族中的 Ti 和 V 一样，Cr 的最高氧化态的数字也等于其族数，但是又和 Ti^{IV} 和 V^{V} 不同，Cr^{VI} 的化合物有强氧化能力，例如 E^0，$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$是 +1.33V。然而同族中原子序数较高的Mo

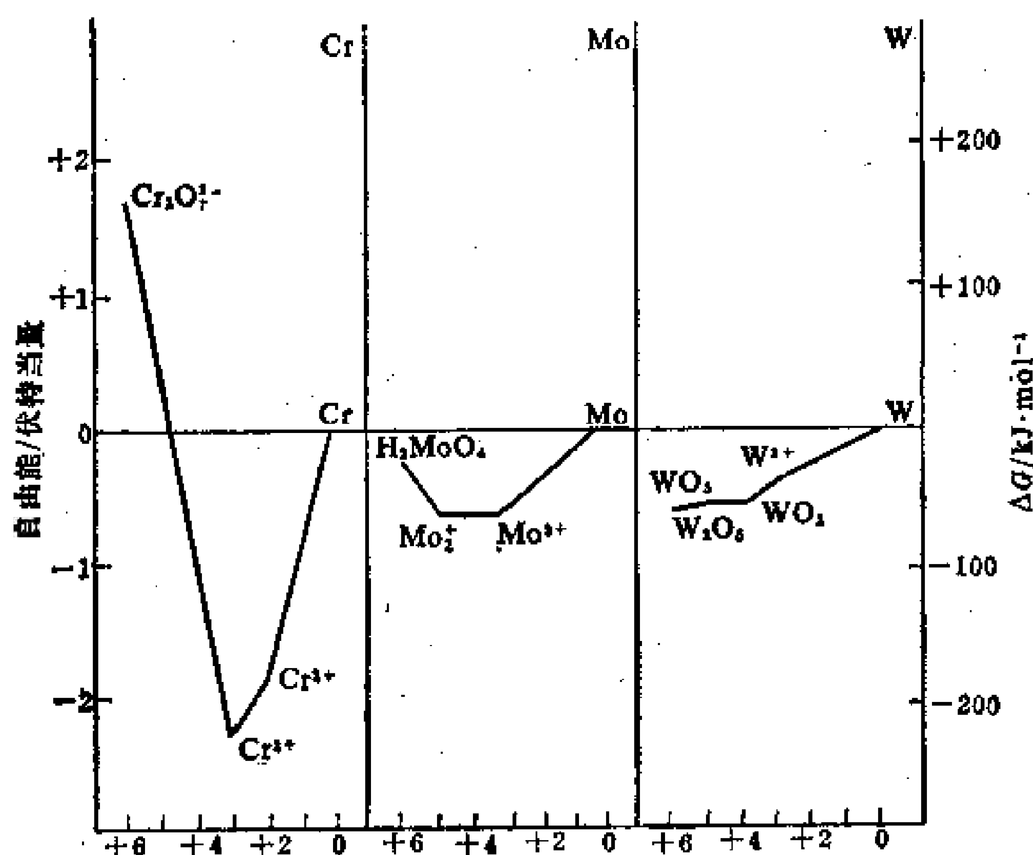


图 34.1. 在 pH＝0 的水溶液中，以金属为基准，ⅥA族金属元素的各种氧化态的自由能

和 W的+6 氧化态则难还原得多(图 34.1)。d 区较重的元素和第一列中元素的这种关系在以后各过渡元素族中也会重复出现。

Cr, Mo和 W 都能形成抗磁性的六羰基络合物, 金属的氧化态形式上是零，并且已知一些含羰基的阴离子，其中金属为负氧化态。Cr^{3+} 离子的水溶液化学内容丰富, 而 Cr^{2+} 离子则为强还原剂(E^0, $Cr^{3+}/Cr^{2+}=-0.4V$)。在水溶液中Mo 和W 不形成简单水合阳离子。

表 34.3 列出了各种氧化态的典型化合物。和周期表中这部分元素的普遍情况一样, 低氧化态能为 π 接受体如 CO 所稳定; 中间氧化态能为 CN^-、Cl^-、Br^- 和 H_2O 等配位体所稳定; 最高氧化态能为 F^- 和 O^{2-} 等硬碱所稳定。然而钨的+6 价态特别重要, 例如它既有 WF_6、WO_3 和其相应的酸和盐，又有其他六卤化物 WCl_6 和 WBr_6。虽然对钼来说+6 价态也很重要，但是它的+5 价态能为许多常见的配位体所稳定, 例如 Mo 的最高氯化物是 $MoCl_5$。

表 34.3 代表铬、钼和钨各氧化态的化合物和离子

氧化态	Cr	Mo	W
−2	$Cr(CO)_5^{2-}$	$Mo(CO)_5^{2-}$	
−1	$Cr_2(CO)_{10}^{2-}$		
0	$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(CO)_3py_3$	$W(CO)_6$
+1	$Cr(dipy)_3^+$	$(C_6H_6)_2Mo^+$	
+2	$CrCl_2$	Mo_6Cl_{12}	$W_6Cl_8^{4+}$
+3	$Cr_2(SO_4)_3$	$Mo(CN)_7^{4-}$	$K_3W_2Cl_9$
+4	Ba_2CrO_4	MoS_2	WO_2
+5	CrF_5	$Mo(CN)_8^{3-}$	WF_6^-
+6	CrO_4^{2-}	MoO_2Cl_2	WF_8^{2-}

34.4. 卤 化 物

表 34.4 列出 Cr、Mo 和 W 的卤化物，它能说明 d 区同一族元素的卤化物中所存在的普遍趋向。和第 4 周期的金属比较，第

5 周期和第 6 周期的金属能形成较多的高级卤化物。Mo 和 W，象它们前面的 IVA 族和VA族金属一样，能生成几种卤化物，其中原子外层的 d 和 s 电子全部用于键合。 钨的+6 氧化态表现尤其突出，由于在氯化物和溴化物中金属出现这种氧化态是不常见因而引人注意。

表 34.4 铬、钼和钨的卤化物

电荷数	Cr	Mo	W
+2	CrF_2, $CrCl_2$	Mo_6Cl_{12}*	W_6Cl_{12}
	$CrBr_2$, CrI_2	Mo_6Br_{12}, Mo_6I_{12}	W_6Br_{12}, W_6I_{12}
+3	CrF_3, $CrCl_3$	MoF_3, $MoCl_3$	WCl_3
	$CrBr_3$, CrI_3	$MoBr_3$, MoI_3	WBr_3, WI_3
+4	CrF_4	MoF_4, $MoCl_4$	WF_4, WCl_4
		$MoBr_4$	WBr_4, WI_4
+5	CrF_5	MoF_5, Mo_2Cl_{10}	WCl_5
			WBr_5
+6	CrF_6	MoF_6	WF_6, WCl_6
			WBr_6

* 褐色的 $MoCl_2$ 也已发现，它与黄色 Mo_6Cl_{12} 有区别。

铬(II)的卤化物可在 1000K 时以卤化氢与金属反应而制得(CrF_2、$CrCl_2$ 和 $CrBr_2$)也可由单质直接化合 (CrI_2)。d^4 构型引起了捷恩-泰勒(Jahn-Teller)畸变。例如在 CrF_2 晶体中，F^-离子在 Cr^{2+}离子的周围按畸形八面体排列， 4 个 F^- 距离为 200pm 而另两个 F^-距离为243pm。虽然，一种真正的钼的二卤化物($MoCl_2$)能够用氯与 $Mo(CO)_6$ 反应的方法制得，但更为常见的含 Mo^{II} 和 W^{II} 的卤化物都是化学式为$(M_6X_8)^{4+}(X^-)_4$ 的簇状化合物。络合阳离子 $Mo_6Cl_8^{4+}$ 是立方体结构(图 34.2)， 八个角上为 Cl 原子而六个面心上为 Mo 原子。$M_6X_8^{4+}$ 离子能够为六个电子对给予体所配位。每个给予体都沿八面体簇的四重对称轴各自和金属原子连接。

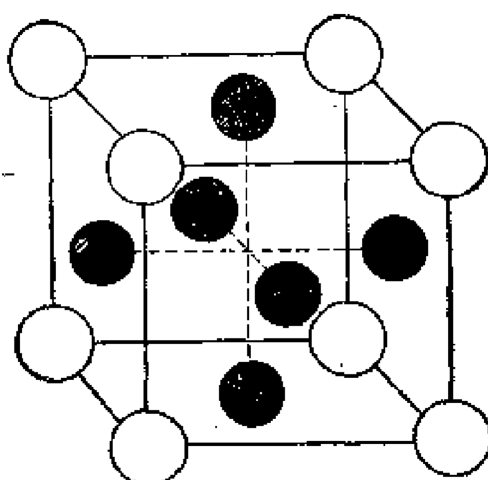


图 34.2. 金属簇状离子 $Mo_6Cl_8^{4+}$

在 Mo_6Cl_{12} 中，每个 $Mo_6Cl_8^{4+}$ 离子为 4 个桥联 Cl^- 离子和两个非桥联 Cl^- 离子所配位。这种化合物是在 900K 左右用 Mo 还原 $MoCl_4$ 制得，而 W_6Cl_{12} 和 W_6Br_{12} 则可用铝与五卤化物共热制备。

红紫色的 $CrCl_3$ 能够籍加热金属铬与氯或者氧化铬 Cr_2O_3 与 CCl_4 的方法制得。水溶液的颜色随着温度与氯离子的浓度变化。在冷稀溶液中八面体的 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 离子是紫色的，然而当温度升高，Cl^- 离子浓度加大时，由于以下反应的结果，颜色变成绿色：



$$Cr(H_2O)_6^{3+} + Cl^- \longrightarrow CrCl(H_2O)_5^{2+} + H_2O$$

根据不同条件(28.4.2)，能够从水溶液中结晶出三种$Cr(H_2O)_6Cl_3$的异构体。然而，三溴化物仅仅有两个水合异构体，三碘化物则仅有一种。

Mo和W的三卤化物中，最有趣的是褐色固体 MoF_3 和WCl_3，其中 MoF_3 是在 700K 左右用 Mo 还原 MoF_6 制得，而 WCl_3 则在 370K 左右用 Cl_2 处理 W_6Cl_{12} 即可制得。三氯化钨实际上是一种簇状化合物$(W_6Cl_{12})Cl_6$，其中 $W_6Cl_{12}^{6+}$ 离子含有 W 原子组成的八面体，而 W 原子则通过每个棱边上的 Cl 原子互相桥联。

铬的高级氟化物是直接由单质合成：在 600K 左右得到 CrF_4，

在 650K 和 750K 之间得到 CrF_5，而 CrF_6 则在 700K、20MPa 压力的反应钢瓶中制备。

通常不容易获得纯的 Mo 和 W 的四卤化物。四氯化物能够在 380K 左右用苯还原六氯化物制得，WCl_4 可以在逐渐升温条件下用铝还原 WCl_6 制得。WCl_4 在 750K 左右歧化成 W_6Cl_{12} 和 WCl_5。Mo_2Cl_{10} 和 WBr_5 是最稳定的五卤化物，二者都是在高压下直接由单质合成。

深绿色的氯化钼(V)晶体含有 Mo_2Cl_{10} 分子。它在结构上与 Nb_2Cl_{10} 相类似(33.4)。这化合物是顺磁性的，在 293K 时，$\mu_{eff}=1.6\mu_B$，表明两个钼原子具有非常微弱的电子自旋偶合。在蒸气和溶剂中（例如在苯中）这化合物以 $MoCl_5$ 形式存在。五氟化物 (MoF_5) 为一种黄色固体，可用 $Mo(CO)_6$ 还原 MoF_6 制得：



$$5MoF_6+Mo(CO)_6 \longrightarrow 6MoF_5+6CO$$

它含有四聚体的结构单元(图 34.3)，其中 F 原子围绕金属原子仅排列成近似的八面体结构。

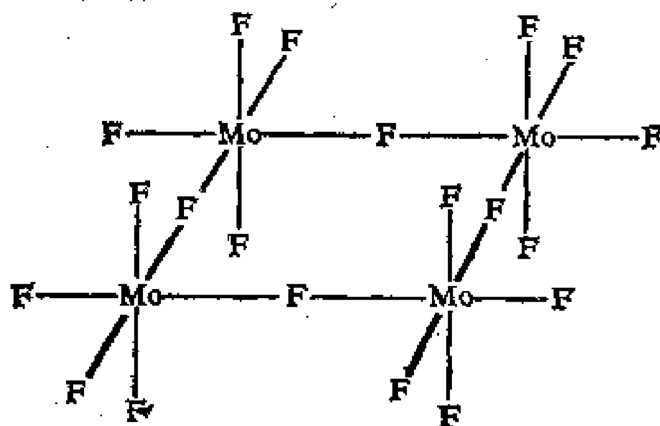
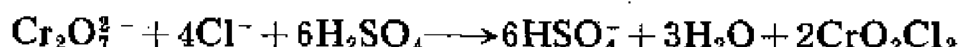


图 34.3. 氟化钼(V)的四聚物

Mo 和 W 的六氟化物是无色的、挥发性的抗磁性化合物，二者都可以直接由金属氟化而成。氯化物 WCl_6 和溴化物 WBr_6 也能够直接由金属卤化而制得。它们都是深蓝色的固体。这些共价的六卤化物都容易被水解。

34.4.1. 卤氧化物

这三种金属可生成许多 MO_2X_2 型的卤氧化物。M 如果是Cr和Mo, X 可以为 F、Cl 或 Br; M 如果是 W, 则X为 Cl、Br 或 I。当氯化物与 $K_2Cr_2O_7$ 和浓 H_2SO_4 一起加热时, 可以得到黄色的馏出物氯氧化铬 CrO_2Cl_2, 这是大家熟悉的一种鉴别氯化物的方法:



$$Cr_2O_7^{2-}+4Cl^-+6H_2SO_4 \longrightarrow 6HSO_4^-+3H_2O+2CrO_2Cl_2$$

这些化合物大多数是黄色的或橙色的液体或者是低熔点的固体。钼和钨的卤氧化物常常用卤化氢或者卤素处理它们的三氧化物来制备。也有许多通式为 MOX_4 的化合物, 如 $MoOCl_4$ 和 $MoOF_4$。其中 $MoOCl_4$ 是用 S_2Cl_2 和Cl_2的混合物氯化 MoO_2Cl_2 来制备。而 $MoOF_4$ 则按下列反应制得:



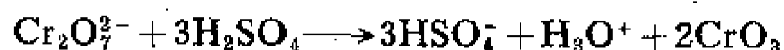
$$MoOCl_4+4HF \longrightarrow MoOF_4+4HCl$$

这些金属+6 氧化态的卤氧化物能形成许多络合物(34.10)

这些金属也有+5 氧化态的卤氧化物, 例如 $CrOCl_3$ 和 $MoOCl_3$ 已经制得。$CrOCl_3$ 在 273K 以上即歧化为 CrO_2Cl_2 和一种铬(III)的化合物。当将 Cr_2O_3 与 $CrCl_3$ 强热时就获得一种 Cr(III)的氯氧化物 CrOCl。

34.5. 氧 化 物

所有三种金属都能形成三氧化物。白色的 MoO_3 和黄色的 WO_3 是将金属或金属的其他氧化物或者硫化物在空气中或氧中加热而制得。深红色结晶的 CrO_3 热稳定性较差, 不能直接由单质合成, 常常用饱和的重铬酸盐水溶液和浓 H_2SO_4 作用而制得:



$$Cr_2O_7^{2-}+3H_2SO_4 \longrightarrow 3HSO_4^-+H_3O^++2CrO_3$$

与 MoO_3 和 WO_3 不同, CrO_3 在水中很容易溶解, 但不能形成水合物结晶。在有机化学方面广泛用它作为强氧化剂, 通常以其醋酸溶液的形式使用。CrO_3 的结构为 CrO_4 四面体以偶角上的氧原

子相互连接而成的链，因此它的熔点较低（470K）是不奇怪的。MoO_3 是层状晶格，在 1070K 熔化，但是 WO_3 是一个略微畸变的 ReO_3 型晶格(图 7.23)，在 1450K 时熔化。

黄色的 $MoO_3 \cdot 2H_2O$ 和无色的 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 能从强酸化的钼酸盐和钨酸盐的冷溶液中结晶析出。这两种氧化物的水合物是同晶型的。已经证明钼的这种水合氧化物是 MoO_6 八面体共角所形成的片层，其中一个 H_2O 分子与 Mo 以共价键结合，另一个 H_2O 分子则以氢键结合在晶格中。将钼酸盐和钨酸盐热溶液加酸时，很快沉淀出一水合物 $MO_3 \cdot H_2O$。

CrO_3 熔化时就失氧生成一系列低级氧化物，其中包括 CrO_2 以及最后所得热稳定的绿色 α-Cr_2O_3。CrO_2 具有未畸变的金红石型结构。它显铁磁性，可用于制作录音带。α-Cr_2O_3 具有刚玉型晶格。用加热 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 的方法制取 α-Cr_2O_3 更为方便。



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

氧化物 MoO_3 和 WO_3 在加热下能为温和的还原剂所还原。其产物在结构上很有趣，并且已对它们进行过广泛的研究。例如当 $W_{50}O_{148}$ 物相结晶出来时，黄色的 WO_3 变成深蓝色。这一现象起因于结晶切变，图 34.4 说明了这种切变形式。当三氧化物失去氧时，氧的空位被角联的八面体块代替，后者进入与邻近的八面体块共边的位置。现已证明这种类型的切变是在整个固相内按一定间隔规律地产生。切变线的这种远程有序的原因还不清楚。将 MoO_3 和 WO_3 进一步还原就产生通式为 M_nO_{3n-1} 的物相，其中 $n=14$、12、11、10、9、8，而对钼来说，也有 $n=5$ 和 4。后者的结构更为复杂，在这种结构中切变属另一种类型，但在一种特定物相内也出现远程有序。

在低于 750K 时，用氢或者氨进一步还原 MoO_3 及 WO_3 便产生紫色的 MoO_2 和褐色的 WO_2。这些化合物具有金红石型结构

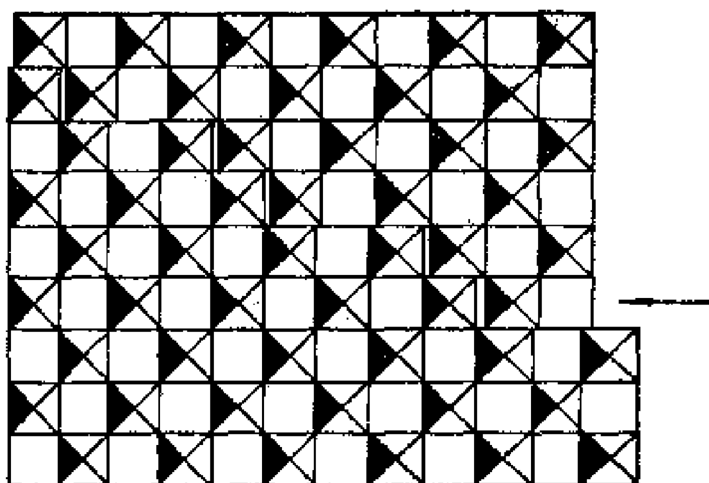


图 34.4. 表明由共角八面体 MO_6 组成的 MO_3 型氧化物晶体切变的图解

但有较大的畸变，其中金属原子间的距离较短，说明金属原子间有键合作用。

34.6. 铬酸盐、钼酸盐和钨酸盐

当 pH 值低于 6 时，四面体 CrO_4^{2-} 的黄色溶液由于重铬酸根离子 $Cr_2O_7^{2-}$ 的产生而变为橙色：



$$2CrO_4^{2-}+2H^+aq \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+aq$$

然而这个平衡是容易改变的。难溶的铬酸盐如 Ag_2CrO_4、$BaCrO_4$ 和 $PbCrO_4$ 都可以从中等酸度的溶液中沉淀出来，其中 $PbCrO_4$ 称为铬黄是一种有用的颜料。在 $K_2Cr_2O_7$ 的浓盐酸溶液中，能结晶出一种 $KCrO_3Cl$ 盐。尽管 E^0, $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 比 E^0, X_2/X^- 高(这里 X＝Cl、Br 或 I)，但由于氧化还原反应较慢，所以三种$KCrO_3X$ 型的化合物都可以用类似的方法制备。

正钼酸盐和正钨酸盐各含有许多个单个的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的四面体。这两种盐可以在一定 pH 值范围的溶液中结晶出来。$(NH_4)_2MoO_4$ 可以从含 MoO_3 的浓 NH_3 水溶液中析出，但是从

一个近于中性的溶液中获得的则是 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ 形式的盐。$Mo_7O_{24}^{6-}$ 离子是同多酸根离子的一个例子。含 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 的八钼酸盐也可以制得。从钨酸盐溶液中获得的最重要的同多酸根离子是 $HW_6O_{21}^{5-}$ 和 $W_{12}O_{41}^{10-}$。这些离子在溶液中和在晶体中都能够水合到一定程度。已经得到证明，例如 $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ 离子存在于式子通常写为$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot11H_2O$ 的盐中。

34.6.1. 杂多酸

在用钼酸铵鉴定磷酸盐的时候，所得到的黄色沉淀就是 $(NH_4)_2H(PMo_{12}O_{40})\cdot H_2O$，用稀 NH_4NO_3 溶液洗涤即转变为 $(NH_4)_3(PMo_{12}O_{40})$，事实上它是一种有用的无机阳离子交换剂。在其他含氧阴离子存在时，将钼酸盐和钨酸盐酸化可生成许多杂多酸盐，十二钼磷酸盐是其中的一个例子。一些典型的杂多酸是：


$H_4(SiMo_{12}O_{40})$　　十二钼硅酸


$H_3(AsMo_{12}O_{40})$　　十二钼砷酸


$H_5(BW_{12}O_{40})$　　十二钨硼酸

因为它们是 12 个 Mo 原子或者 12 个 W 原子对一个杂原子所以称为十二杂多酸。已经知道有 30 多种元素可以充当这类化合物中的杂原子，例如＋4 价的 Ti、Ge、Sn、Zr 和 Hf。最常见的结构如图 34.5 所示。实际上，它是由一围绕杂原子的四面体组成，四面体的每个角由三个 WO_6 或 MoO_6 的八面体共用，每一个八面体又与相邻的八面体共用一个氧原子。例如，由四个按上述方式组合而成的 Mo_3O_{13} 基团再共用角而形成$(MMo_{12}O_{40})^{n-8}$离子，其中 n为 M 的电荷数。在这一类型的离子中有较大的空间，能容纳水分子和阳离子。事实上，常见的是它们的水合物，这些杂多酸的不溶性盐是优良的阳离子交换剂。有少数十二杂多酸含$(MW_{12}O_{42})^{n-12}$ 和 $(MMo_{12}O_{42})^{n-12}$ 离子（其中 M 举例来说为 Ce^{IV} 或 Th^{IV}），其中杂原子与氧原子是按八面体配位而不是四面体配位。

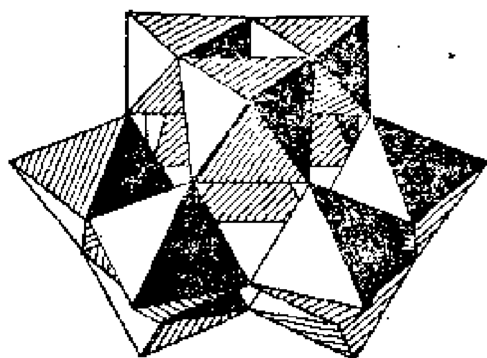


图 34.5. 一种十二杂多酸根离子的最常见的结构

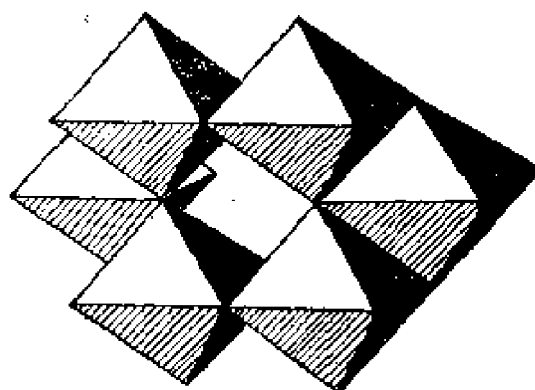


图 34.6. 在一种六杂多酸中的 MoO_6 八面体的排列

钼的六杂多酸也是已知的，它们的通式为 $H_m(MMo_6O_{24})$，其中 M 可以是 I、Te、Fe、Co、Al、Rh、Cr、Cu 或者 Mn，它们的电荷数是 $12-m$。在六杂多酸中，6 个 MoO_6 八面体共边联接而形成一个六面体环，它以六个氧原子与中心的杂原子配位（图 34.6）。同多酸阴离子 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的结构刚好也是这样，不过以一个 Mo 原子代替中心的杂原子。

钼也能形成九杂多酸如 $H_6(MnMo_9O_{32})$ 的盐和更复杂的十杂多酸和十一杂多酸的盐，其中 Mo 原子数和杂原子数的比值分别为 10 和 11。也研究过九杂多酸的二聚离子如 $(P_2Mo_{18}O_{62})^{6-}$。

34.7. 钨 青 铜

在红热时用氢还原碱金属的钨酸盐，或者以碱金属的蒸气与 WO_3 反应，得到一些色彩很浓的、并具有青铜光泽的不活泼物质。这些钨青铜的通式为 M_xWO_3（M = Li, Na 或者 K, $x<1$），而且它们都是在结构上很有趣的物质。当 $x>0.3$ 时，这种晶格由 ReO_3 型立方体的晶胞所组成（图 7.23），其中有 x 份晶胞的体心含有碱金属原子，显然这些原子象在金属中那样，将它们的最外层 s 电子分布在离域能带，因此这类化合物是电的良导体。当 x 低于 0.3时，

立方晶格畸变为类似 WO_3 本身的结构那样的三斜晶格，于是导电性下降，同时颜色变为紫色。至今还没有制出 $x>0.95$ 的化合物。含碱金属多的这类钨青铜是金黄色的。它们的结构和钙钛矿型(图 7.27.)的很相近似，并且当 x 最大时，晶胞也最大。

34.8. 其它非金属的二元化合物

在 VIA 族金属中，只有铬能形成氢化物，它可以用某些 Cr^{VI} 的溶液电解还原而制得。组成范围为 $CrH_{0.5-1.0}$ 的物相具有一种六方体结构；组成为 $CrH_{1.0}$ 到 $CrH_{1.7}$ 的第二种物相热稳定性较差，它具有一种阴离子不足的萤石型变体结构。

钼和钨在高温时能与碳和氮化合，产生坚硬的、耐高温的碳化物和氮化物。这些化合物通常具有间充型化合物的特征，然而也有些物相具有化学计量如 M_2C、M_2N、MC 和 MN。这些一碳化物和一氮化物具有金属原子 c.c.p. 结构，在其八面体孔隙中填充有 C 或 N 原子。Cr 的金属半径太小，以致 Cr 原子不能将间充的 C 原子结合在其结构内，因而碳化物 Cr_3C_2 可描绘为有多个 C—C 距离稍大(约 165pm)的碳链，穿过畸变较大的金属晶格之间。用稀酸将 Cr_3C_2 水解就产生烃的混合物，因此可以认为 Cr_3C_2 是介于典型的离子型碳化物和间充型碳化物之间的中间类型。

间充硼型硼化物有几种类型。MoB 和 WB 类似 FeB (图 15.8.)的结构，而 MoB_2 和 WB_2 类似 AlB_2 的。

铬-硫系统比较复杂。深绿色的、顺磁性的 Cr_2S_3 可用 H_2S 与 Cr_2O_3 反应来制备。当加热到高温时，它最后转变为 CrS，但是有证据说明还存在着形成同系列 Cr_nS_{n+1} 的某些中间物相。

钼的最重要的硫化物是辉钼矿 MoS_2，它的结构和 CdI_2 有些相似，但硫原子层相互重叠而不是交错的(图 34.7.)。辉钼矿类似石墨是一种良好的润滑剂，因此加到机油中使用。将 H_2S 通入钼

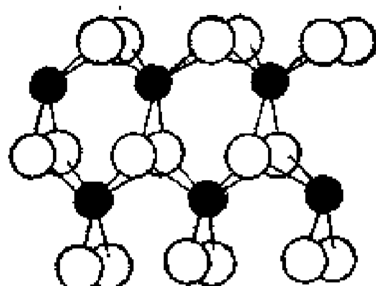


图 34.7. 在辉钼矿(MoS_2)中，S 原子的重叠排列

酸盐的酸性水溶液中，就析出褐色的三硫化物 MoS_3。钨的硫化物 WS_2 和 WS_3 和相应的钼的硫化物相类似。

34.9. 有机金属化合物和 π 络合物

二苯铬具有一个 Cr原子夹在两个平行苯环中间的夹心结构，它的制法是：用金属铝、Al_2Cl_6、苯和 $CrCl_3$ 一起加热得到 $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+(AlCl_4)^-$，然后用连二亚硫酸钠水溶液还原即得。这种深褐色的、抗磁性的固体能在真空中于 420K 升华，二苯铬对空气较二茂铁(18.2.5.)敏感。虽然 $(C_6H_6)_2Cr$ 和二茂铁所含的键合电子数目相同；但前者对亲电子基团不稳定得多，对它进行芳香取代，常常引起它的分解。Mo 和 W 的双苯型化合物也已制出。它们对亲电子基团同样不稳定。

茂基钠与无水 $CrCl_2$ 在四氢呋喃中反应可产生鲜红色的 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$。在 HCl 中，二茂铬(II)很容易受氧化而得到一种含蓝色阳离子的化合物，这阳离子可能为$[(\pi\text{-}C_5H_5)CrCl(H_2O)_n]^+$。化合物$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ 实际上对空气非常敏感。本族金属可以形成许多 π-茂基羰基络合物。$[(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ 的红外光谱不含桥联羰基的频率。而X射线分析证明：和它相类似的 Mo 化合物则有Mo—Mo 键。这种$(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3$原子团是非常不活泼的，它的二聚物在四氢呋喃溶剂中以钠汞齐处理以后能够转化为 $Na[\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]$，而在 17MPa，用氢处理时，可转化为

$(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3H$。以 N-溴代丁二酰亚胺与这氢化物作用可使它转化为溴的衍生物$(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3Br$,而与四氟乙烯作用则可将它转化为 $(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3CF_2CF_2H$。在四氢呋喃中,从 $MoCl_5$、C_5H_5Na 和 $NaBH_4$ 可得到化合物$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$,其结构如图 34.8. 所示。两个 C_5H_5 环相互倾斜 34°。

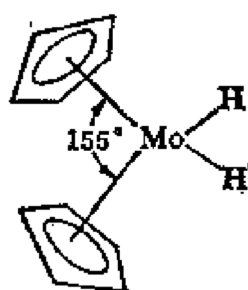
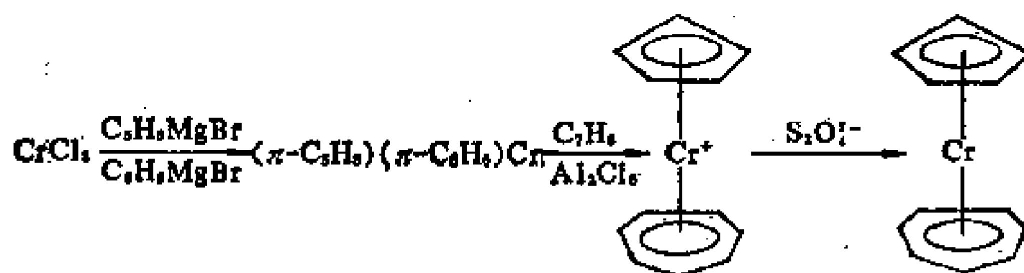


图 34.8. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ 的结构

铬和钼原子与七员环烃和八员环烃的 π 键合的化合物也已制出,例如$(\pi\text{-}C_5H_5)(\pi\text{-}C_7H_7)Cr$ 的制备方法大致如下:



化合物 $C_8H_8Mo(CO)_3$ 的结构如图 34.9. 所示,环辛四烯作为6-电子给予体。

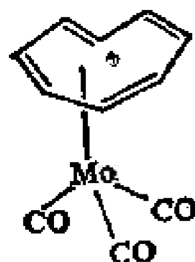
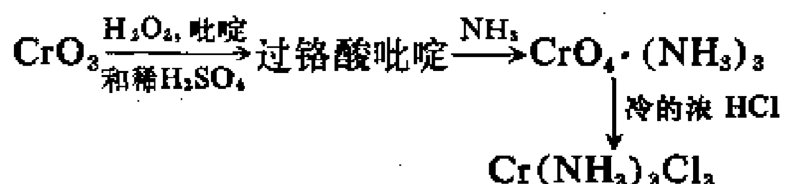


图 34.9. $C_8H_8Mo(CO)_3$ 的结构

34.10. 络 合 物

本族金属的 +2 价络合物为数不多。铬形成的氨络合物如 $Cr(NH_3)_6Cl_2$，它是高自旋 d^4 络合物，因此会出现捷恩-泰勒畸变成为四方晶系的对称结构。也有一些低自旋含氰络合物如 $K_4Cr(CN)_6$。Mo(II) 的络合物则以高自旋邻苯撑双-(二甲胂)络合物 $Mo(diars)_2X_2$ 为代表(X=Cl、Br、I)。

铬(III)的络合物(d^3 构型)则很常见；有许多这种氧化态的氨络物。紫色的二氯化一氯五氨络铬(III)、$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 可在 $CrCl_2$、NH_4Cl 和 NH_3 的水溶液中吹空气泡而制得。用氨处理这种冷的浓溶液，它可转化为三氯化六氨络铬(III)、$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$(黄色)。紫色的氯化二氯四氨络铬(III)、$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 和三氨络铬、$Cr(NH_3)_3Cl_3$ 也都存在。维尔纳(Werner) (1910)用下述反应制得了后者：



铬的含氰络合物和硫氰根络合物也很常见。其中较重要的是赖纳克(Reinecke)盐 $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]\cdot H_2O$，其制备方法是慢慢将 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 加入熔化的 NH_4SCN 中，用酒精洗涤并从酒精中重结晶。八面体离子的形式如图 34.10. 所示。

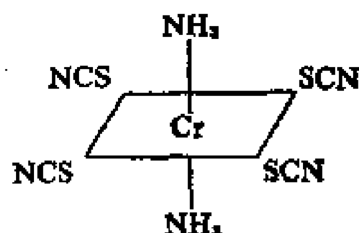
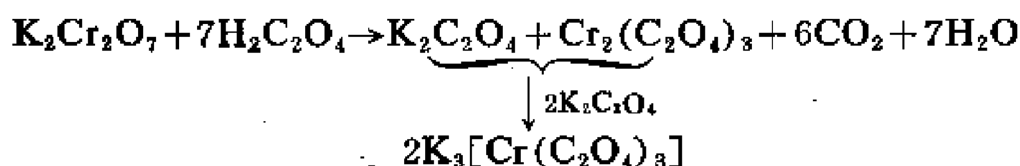


图 34.10. 赖纳克盐中 $[Cr(NH)_3)_2(SCN)_4]^-$ 离子的结构

铬(III)的一些草酸根络合物也很有趣。三草酸根络铬(III)酸钾、$K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 是在用草酸还原 $K_2Cr_2O_7$ 而得到的溶液中再加入草酸钾而制得的:



$$K_2Cr_2O_7+7H_2C_2O_4 \rightarrow \underbrace{K_2C_2O_4+Cr_2(C_2O_4)_3}_{\downarrow 2K_2C_2O_4 \atop 2K_3[Cr(C_2O_4)_3]}+6CO_2+7H_2O$$

这种蓝色结晶化合物的阴离子由维尔纳(1912)分拆为右旋型的和左旋型的两种异构物(图 34.11.A.)。二草酸根二水络铬酸钾 $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 存在顺式和反式异构物,前者(图 34.11.B.(i))有紫色及绿色的二色性,后者(图 34.11.B.(ii))是淡紫色。

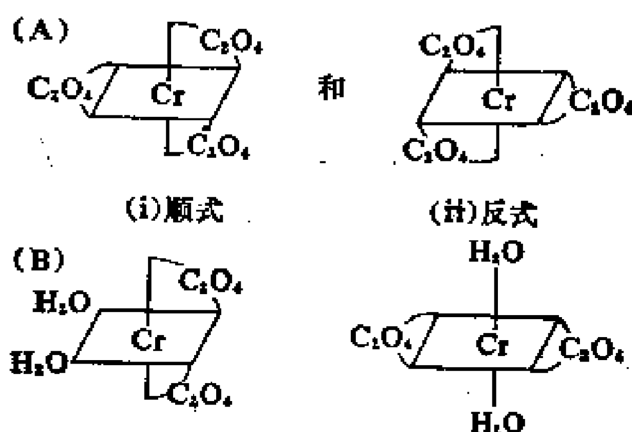
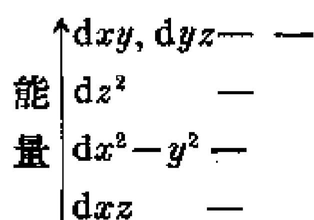


图 34.11. A. $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$离子的右旋型和左旋型
B. $[Cr(C_2O_4)_2 \cdot (H_2O)_2]^-$离子的顺式和反式

钼(III)可以存在于中性的、阴离子或阳离子的络合物中。$MoCl_3$ 和 $MoBr_3$ 与吡啶形成加合物 $Mo(py)_3X_3$,但这些卤化物在液氨、甲胺和二甲胺中进行溶剂分解反应,而得到如$MoBr_2NH_2$、$MoBr_2NHMe$ 和 $MoBr_2NMe_2$ 等产物。络合阴离子包含许多 MoX_6^{3-} 型的八面体,其中X是一种卤素或类卤素。Mo^{III} 的络合阳离子包括 $Mo(dipy)_3^{3+}$ 和 $Mo(o\text{-phen})_3^{3+}$。然而钨(III)只形成极少数络合物,主要是含卤络合物。$K_3W_2Cl_9$ 中的 $W_2Cl_9^{3-}$ 离子和 $Tl_2Cl_9^{3-}$ 离子的结构相同(图 16.3.)。

Mo^{IV} 和 W^{IV} 的络合物以有趣的含 $M(CN)_8^{4-}$ 离子的 8-配位含氰络合物为代表。$K_4Mo(CN)_8$ 可于空气存在下用 K_3MoCl_6 的溶液与 KCN 反应而制备。这些八氰络合物有显著的热稳定性和水解稳定性。其钾盐用HCl酸化时，游离酸 $H_4[Mo(CN)_8]\cdot 6H_2O$ 能以结晶形式分离出来。这酸能被强氧化剂如 MnO_4^- 氧化成 $H_3[Mo(CN)_8]\cdot 3H_2O$。Mo^{5+} 离子只有一个 4d 电子，而按十二面体排列于它的周围的 CN^- 根配位体应能使一个 4d 轨道(容纳这个电子)比其余 4 个 d 轨道更稳定些：



$Re(CN)_8^{3-}$ 离子的结构以同样方式得到稳定。在固体 $K_4Mo(CN)_8$ 中，络离子为十二面体结构(图 34.12)

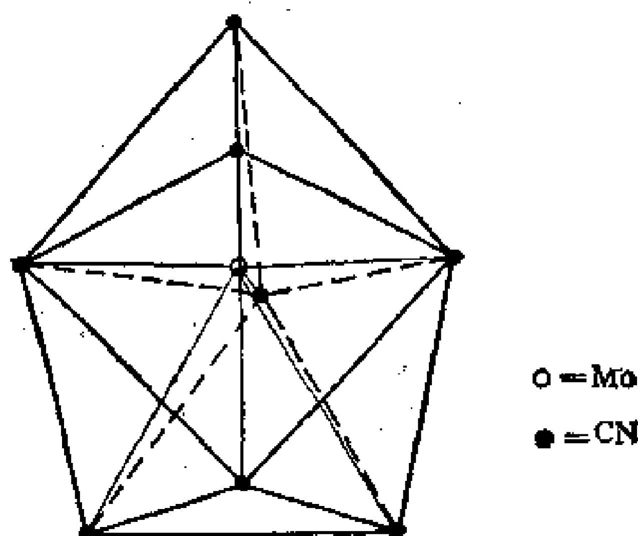


图 34.12. $Mo(CN)_8^{4-}$离子的十二面体结构

代表 +5 氧化态的络合物为钼和钨的含氟络合物以及氧卤络合物，如 M^IMoF_6、M^IWF_6、M_2^I、$[MoOCl_5]$、$M^I[MoOBr_4]$等。也有如 $K_3W(CN)_8$ 的含氰络合物，它们由相应的+4 络合物水溶液氧

化而制得(见上)。

钼(VI)和钨(VI)存在于含有氧和氟配位体的阴离子络合物中，如$[MoOF_5]^-$和$[WOF_5]^-$，$[MoO_3F_3]^{3-}$和$[WO_3F_3]^{3-}$。

进修读物

R. V. Parish, The inorganic chemistry of tungsten, Adv. Inorg. and Radiochem., 9 (1966) 315.

P. G. Dickens and M. S. Whittingham, The tungsten bronzes and related compounds, Q. Rev., 22 (1968) 30.

G. D. Rieck, Tungsten and its compounds, Pergamon, Elmsford, N. Y., 1967.

D. L. Kepert and K. Vrieze, Halides containing multicentred metal — metal bonds, in Halogen chemistry, Vol. 3, Ed. V. Gutmann, Academic Press, London and New York, 1967.

J. E. Fergusson, Halide chemistry of chromium, molybdenum and tungsten, in Halogen chemistry, Vol. 3, Ed. V. Gutmann, Aca demic Press, London and New York, 1967.

F. A. Cotton, Transition–metal compounds containing clusters of metal atoms, Quart. Rev., 20 (1966) 389.

P. C. H. Mitchell, Oxo-species of molybdenum(V)and molybdenum (VI), Quart. Rev., 20 (1966) 103.

K. F. Jahr and J. Fuchs, New methods and results in the study of polyacids, Angew. Chem. Internat. Ed., 5 (1966) 689.

K. Schwabe, The passivity of metals, Angew. Chem. Internat. Ed., 5 (1966) 185.

W. H. Hartford and M. Darrin, Chemistry of chromyl compounds, Chem. Rev., 58 (1958) 1.

E. N. Simons, Chromium, in Guide to uncommon metals, Hart, New York, 1967, p. 49.

J. D. Corbett, Metal halides in low oxidation states, in Preparative inorganic reactions, Vol. 3, Interscience, New York, 1966, p. 7.

C. D. Rieck, Tungsten and its compounds, Pergamon, Oxford, 1967.

D. L. Kepert, Isopolytungstates, Prog. Inorg. Chem., 4 (1967) 199.

C. L. Rollinson, The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten, Pergamon, Oxford, 1975.

H. J. M. Bowen, Trace elements in biochemistry, Academic Press, London, 1966.

第三十五章　锰、锝和铼(VIIA 族)

35.1. 引　言

象前面的各族一样，本族第一个元素和同族原子序数较高的两个元素性质间有明显的差别。这三种元素在价电子轨道上d电子和s电子的总数都是7。在 MnO_4^-、TcO_4^- 和 ReO_4^- 离子中这三种元素具有明显的 +7 氧化态的特性。与锰不同，锝和铼不能生成简单的 +2 价离子。在这方面，锰、锝、铼各与同一过渡系前面的过渡元素相似。

表 35.1　Mn、Tc、Re 的原子性质

	Mn	Tc	Re
Z	25	43	75
电子构型	$[Ar]3d^54s^2$	$[Kr]4d^55s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	717	703	760
金属半径/pm	126	136	137

物理性质方面，三种元素都是典型的d区金属，它们的密度(表 35.2)与它们在周期表中的位置是相适应的。锝和铼的熔点仅稍低于它们前面的钼和钨，而锰的熔点却低于它两侧的金属铬和铁。虽然锝和铼具有 h.c.p. 结构，锰却以三种形式存在，但没有一种具有过渡金属那种简单的8配位或12配位的典型结构。例如α锰，它有四种结晶学上不同的锰原子，Mn—Mn 间的距离从 224pm 变化至 296pm。锰的脆性和抗磨损性可能都与这种结构特点有关。

表 35.2　Mn、Tc、Re 的物理性质

	Mn	Tc	Re
ρ/g·cm^{-3}	7.21—7.44	11.5	21.0
m.p./K	1517	2600	3450

在 VIIA 族中，第二个元素锝的第一电离能比第一个元素 Mn 的稍低，在这点上，VIIA 族不同于 VIA 族而近似于铁族和钴族。但这在化学方面的影响是很小的。电极电位 E^0, Mn^{2+}/Mn 的数值(表 35.3) 表明锰与其相邻的元素相比是一个更好的还原剂。这一点多半是由于它的沸点和升华能都较低。

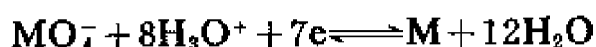
表 35.3　第 VIIA 族元素的电离能和电极电位

	Mn	Tc	Re
电离能$I(1)$/kJ·mol^{-1}	717	703	760
$I(2)$/kJ·mol^{-1}	1492	1470	
E^0, M^{2+}/M/V	−1.18		
E^0, MO_2/M/V		+0.27	+0.25
E^0, MO_4^-/M/V	+0.79	+0.47	+0.34

表 35.3 中锝和铼的氧化还原电位是指下列反应的：



$$MO_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons M + 6H_2O$$



$$MO_4^- + 8H_3O^+ + 7e \rightleftharpoons M + 12H_2O$$

在pH＝0的水溶液中，以金属为基准，本族元素一些氧化态的自由能如图 35.1. 所示。一个显著特点是 Mn^{II} 无论对氧化和还原作用都非常稳定。Mn^{VI} 状态在酸性溶液中不稳定，易发生歧化作用，但在高的 pH 值下则较为稳定。如 K_2MnO_4(它与 K_2CrO_4 是同晶型的)能被 H_2CO_3 这样的弱酸转变为 $KMnO_4$ 和 MnO_2



$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$$

还没有发现有相当于 Mn^{2+} 的锝盐和铼盐。Tc 和Re 的形式电荷数为＋7 的化合物很多，这种价态的化合物的氧化能力远小于

MnO_4^-。游离状态的高锰酸仅存在于水溶液中，而且它的氧化物在高于273K 时就发生爆炸分解。但是 Tc 和 Re 的相应化合物是稳定的。

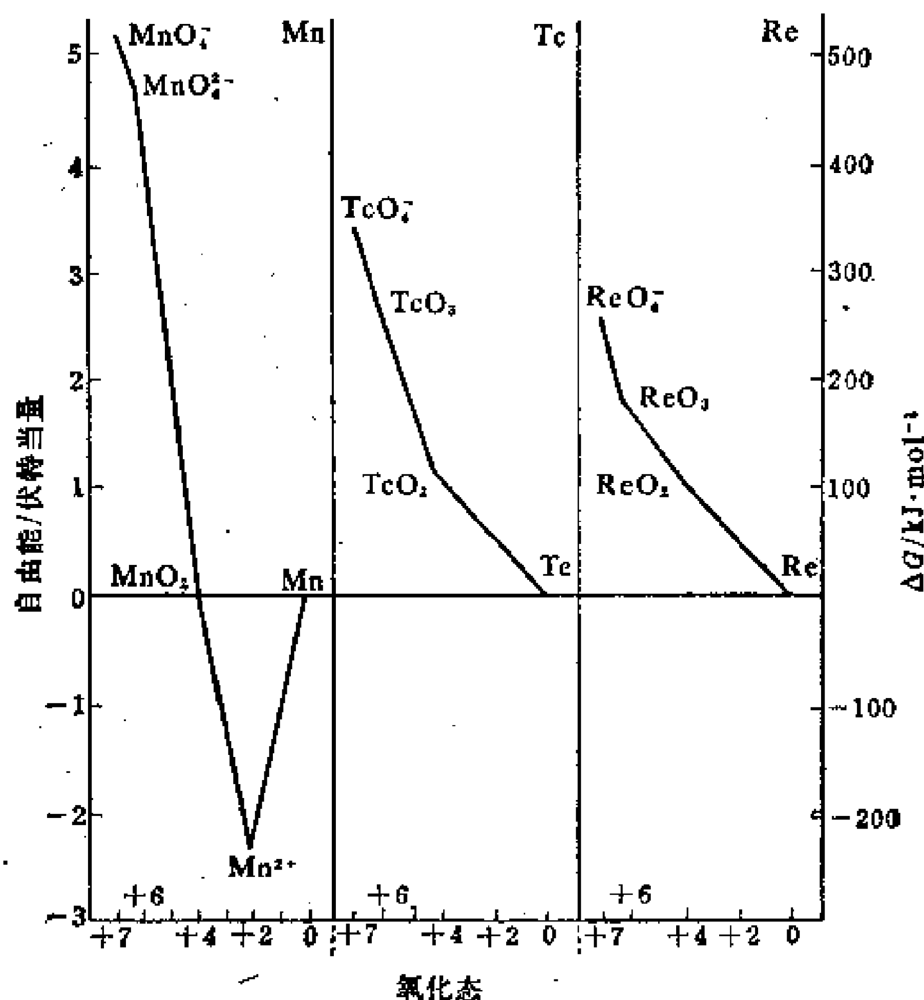


图 35.1. 在 pH=0 的水溶液中，以金属为基准，锰、锝、铼各种氧化态的自由能

35.2. 元素的存在和分离

35.2.1. 锰

锰（占岩石圈的 0.085%）是仅次于铁和钛的最常见的过渡金属。它的五种氧化物中有四种存在于自然界中，但最重要的矿物是软锰矿，一种四方晶形的 MnO_2。在冶金工业中锰的主要产品

形式是锰铁合金(锰约占 80%)，锰铁合金是在熔炉中用焦炭还原 MnO_2 和 Fe_2O_3 而得到的，并加入白云石使形成炉渣以除去SiO_2。将上述工艺适当改变即可制成镜铁(5—20%Mn，3—5%C)。如需较纯的锰(含锰 99.9%)则用电解 $MnSO_4$ 水溶液来制取。几乎各种品位的钢都含有锰，它与 S 化合，否则S以 FeS 形式留在钢中能使钢在受热时变脆。而 MnS 是一种无害的组分，因此改进了合金的轧辗和锻造性质。并且锰又是熔炼金属时的去氧剂，也能改善金属凝固后的强度、韧性和对热处理的反应。

金属锰是活泼的，它能与卤素、氧、硫、碳、氮和多种准金属元素发生反应。并能从冷的稀盐酸和硫酸放出氢。在炽热时也能自水蒸气中放出氢(图 35.2.)

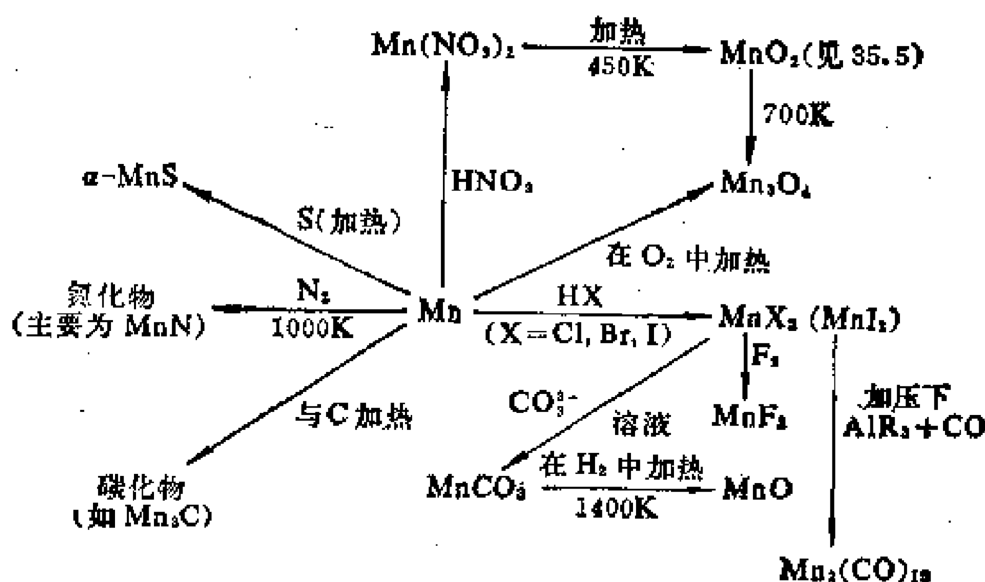


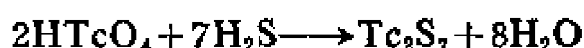
图 35.2. 锰化学简图

35.2.2. 锝

锝以铀的裂变产物 Tc-99 的形式而微量存在于地球上，光谱观测也发现锝存在于太阳和某些星体中。1939 年以回旋加速器产生的高能氘核轰击金属钼得到了半衰期为90天的^{97m}Tc。长寿命的^{99}Tc($t_{1/2}=2.12\times10^5$ 年)大约占铀裂变产物的 6%，在 100MW

运转的反应堆中，每天约能产生 2.5 克锝。由铀及其裂变产物中分离出锝是金属锝的主要来源。

将裂变产物的热的酸性溶液在过量的 $HClO_4$ 存在下，以氯化四苯基钾处理，而得到 Ph_4AsTcO_4 沉淀，它附于 Ph_4AsClO_4 载体上。而其它大量的裂变产物(如 Cs，Sr 和镧系元素)则留在溶液中。将上述沉淀溶解于 H_2SO_4 中，用两个 Pt 电极进行电解可回收金属锝。沉淀下来的黑色 TcO_2 溶于 $HClO_4$ 即转变为 Tc_2O_7，再用 H_2S 沉淀为 Tc_2S_7 而分离。



$$2HTcO_4+7H_2S\longrightarrow Tc_2S_7+8H_2O$$

金属锝可用氢在 1400K 还原 Tc_2S_7 而制得。它是光亮的和银色的金属，在潮湿的空气中失去光泽，在氧中燃烧生成 Tc_2O_7，在氟中燃烧生成 TcF_5 和 TcF_6。在高温下同 S 化合生成 TcS_2，与 C 化合则生成 TcC。它溶解于 HNO_3 和浓 H_2SO_4，而不溶于 HCl。

有趣的是，虽然锝的同位素都是放射性的，且没有一种具有特别长的半衰期，但锝正成为比同族中较重元素铼更容易得到的元素，而铼虽然存在稳定的核素 ^{185}Re 和 ^{187}Re，但确实是非常稀有的元素。

35.2.3. 铼

直到 1925 年才发现铼元素，主要由于人们企图在锰矿中去寻找它，事实上它仅在钼矿中有少量存在，而其含量也很少超过 20p.p.m.。铼主要是从焙烧 MoS_2 的烟道尘中回收，因为由铼的化合物氧化得到的 Re_2O_7 是一种挥发性物质。金属铼通常是用氢在 700K 还原 NH_4ReO_4 而制得。与锝相似，铼能溶解于 HNO_3 和 H_2SO_4，而不溶于 HCl。不同于锝，它易溶于 H_2O_2 生成 $HReO_4$，但在其它反应中铼和锝都极为相似。尽管铼在氢化和脱氢反应中作为催化剂可能有一定的价值，但铼是一种昂贵的金属，它的工业用途仍然不大。

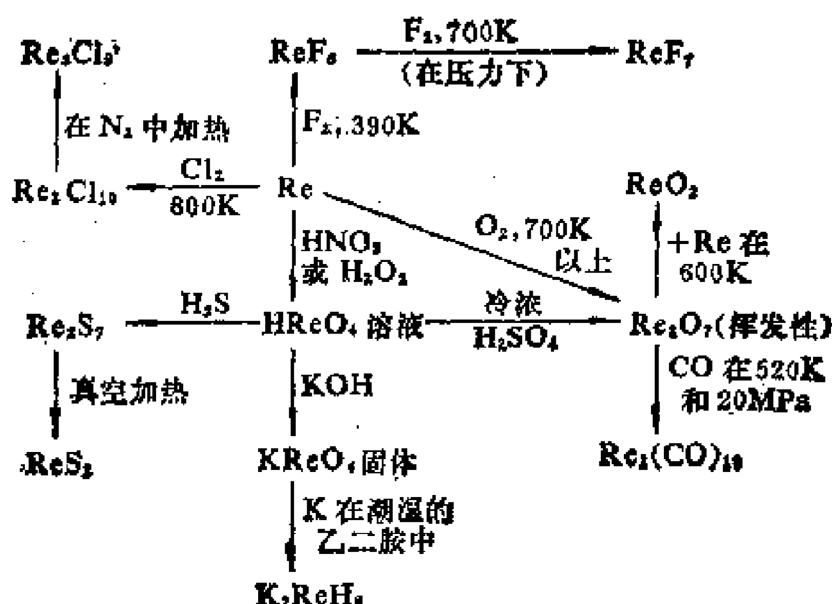


图35.3. 铼化学简图

35.3. 氧 化 态

表35.4列出了锰，锝，铼的各种代表性化合物和离子，它表明了接近d区中间的过渡金属通常存在的趋势。三个元素的最高可能氧化态在数字上都等于族数。然而表中的几种情况显示出锝和铼的较高氧化态比锰的难于还原。例如，在锝(V)的化合物$TcOBr_3$

表35.4 代表Mn、Tc、Re各氧化态的化合物和离子

价数	Mn	Tc	Re
−1	$Mn(CO)_5^-$		$Re(CO)_5^-$
0	$Mn_2(CO)_{10}$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Re_2(CO)_{10}$
+1	$Mn(CO)_5Cl$	$K_5Tc(CN)_6$	$Re(CO)_5Cl$
+2	$Mn(H_2O)_6^{2+}$	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Tc$	$ReCl_2$(diars)
+3	MnF_3	$Tc(diars)_2Cl_2^+$	Re_3Cl_9
+4	MnO_2	$TcCl_4$	K_2ReCl_6
+5	Na_3MnO_4	$TcOBr_3$	$ReOCl_4^-$
+6	MnO_4^{2-}	TcF_6	ReO_3
+7	MnO_4^-	Tc_2O_7	ReO_3Cl

中，比较容易极化的 Br^- 离子可以作为配位体，然而能够使锰(V)稳定的配位体只能是硬碱如 O^{2-}。这些金属的最低氧化态通常都能为 π 受主配位体如 CO 分子所稳定。

在 pH 为 0 的酸性水溶液中，各还原反应的自由能如图 35.1. 所示。很明显，Tc^{VII} 和 Re^{VII} 不是像 MnO_4^- 这样强的氧化剂，图解的另一个特征表明了在水溶液中 +6 价的 Tc 特别是 Re，比 Mn^{VI} 具有更高的热力学稳定性。

35.4. 卤 化 物

锰、锝、铼的卤化物与卤氧化物列于表 35.5，其突出特点是(a)不存在较高氧化态的碘化物、(b)除 MnO_3F 以外，Mn 没有高氧化态、(c)存在多种铼的氟氧化物。

表 35.5 锰、锝和铼的卤化物和卤氧化物

电荷数	Mn	Tc	Re
+2	MnF_2, $MnCl_2$		
	$MnBr_2$, MnI_2		
+3	MnF_3		Re_3Cl_9、Re_3Br_9、Re_3I_9
+4	MnF_4	$TcCl_4$	ReF_4、$ReCl_4$、$ReBr_4$、ReI_4
+5		$TcCl_5$	ReF_5、$ReCl_5$、$ReBr_5$
		$TcOCl_3$、$TcOBr_3$	$ReOF_3$
+6		TcF_6	ReF_6、$ReCl_6$
		$TcOF_4$	$ReOF_4$、$ReOCl_4$、$ReOBr_4$
+7			ReF_7
			$ReOF_5$
			ReO_2F_3
	MnO_3F	TcO_3F、TcO_3Cl	ReO_3F、ReO_3Cl、ReO_3Br

在锰的二卤化物中，MnF_2 不溶，通常以 HF 处理 $MnCO_3$ 来制取。除此以外，其它二卤化物都是以金属溶解于相应的氢卤酸来制取，产物均为玫瑰红色的水合物。

锰仅有的三卤化物，紫红色的 MnF_3 是由氟与$MnCl_2$ 或MnI_2反应而生成，它与水反应而产生 MnO_2 和 MnF_2。吸潮的蓝色的 MnF_4 可在 800K 下将粉细的 MnF_3 氟化而制得，在室温下它慢慢地分解为 MnF_3 和 F_2。

铼(III)的卤化物在结构方面是有趣的。在氮中加热 $ReCl_5$ 制得的Re_3Cl_9是一种深红色的固体，它含有三聚体如图 35.4.(*a*)所示。有一半的端氯原子用于桥联相邻的各原子簇(图 35.4.(*b*))①。Re_3Br_9 的结构也一样，但由密封管中于 600K 分解 ReI_4 而制得的 Re_3I_9 则稍有不同，在每个原子簇中只有两个铼原子与邻近的原子簇以碘桥②相连接。

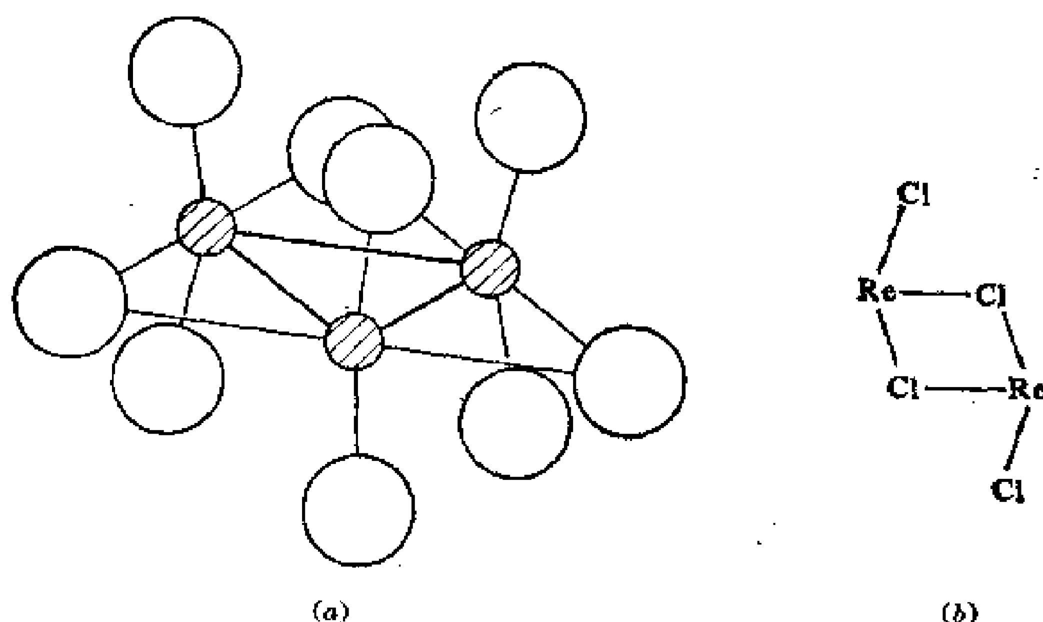


图 35.4. Re_3Cl_9(*a*)固体中的三聚体
(*b*)说明端氯原子如何作为桥键连结邻近的原子簇

在已制得的锝的氯化物中，$TcCl_4$ 是唯一具有热稳定性的，它是在密封管中将 Tc_2O_7 同 CCl_4 一起加热到 700K 而得到的红色

① 参看 A.F.Wells; Structural Inorganic Chemistry, 4th. ed., p361, 图 9.15. 译者注。

② 原文碘桥误为氯桥。译者注。

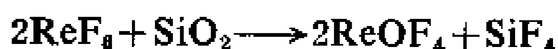
晶体。$TcCl_4$ 的结构由稍微畸变的 $TcCl_6$ 八面体构成，这些八面体彼此共边而连结成链。Re 的四卤化物中溴化物和碘化物是用相应的卤化氢处理 $HReO_4$ 而得到的，而 ReF_4 是用 Re 还原 ReF_6 而制得的。称为 α-$ReCl_4$ 的是黑色无定形化合物，它可用 $SOCl_2$ 处理 ReO_2 制取。称为 β-$ReCl_4$ 的是结晶形物质，可能与前者是同一化合物，已知它含有 Re_2Cl_8 的单元，它们通过单个氯桥连结成链。

当粉末的锝与 F_2 反应时，主要产物是金黄色的 TcF_6 固体而少量的是黄色的 TcF_5 固体，七氟化锝的存在没有得到证实。然而铼可生成 ReF_6 和 ReF_7 的混合物，前者是一个低熔点的很活泼的黄色固体，它在水中易水解：



$$3ReF_6 + 10H_2O \longrightarrow 2HReO_4 + ReO_2 + 18HF$$

并能与二氧化硅反应：



$$2ReF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2ReOF_4 + SiF_4$$

将前面的 ReF_6、ReF_7 的混合物和 F_2 在 300KPa 和 670K 时加热几小时即能得到得率高的淡黄色 ReF_7，ReF_7 水解只得到 $HReO_4$ 和 HF。

Re 和 Cl_2 进行反应得到的主要产物是 $ReCl_5$，它是一个深褐色的固体，在 495K 熔化。它象 ReF_6 一样，水解时伴有歧化作用：



$$3ReCl_5 + 8H_2O \longrightarrow 2ReO_2 + HReO_4 + 15HCl$$

用 BCl_3 与 ReF_6 反应得到一个化合物，分析结果是 $ReCl_6$，但它的结构还不知道。

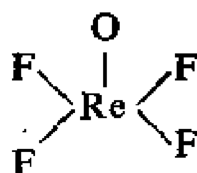
当 $KMnO_4$ 在低温用 HF 处理时，就可得到深绿色的 MnO_3F 固体（*m. p.* 195K），



$$KMnO_4 + 2HF \longrightarrow MnO_3F + KF + H_2O$$

它在室温下即可爆炸分解。用 $ClSO_2OH$ 处理 Mn_2O_7 可以得到据称为是 MnO_3Cl 的化合物。Re 和 Tc 的氟氧化物有较高的热

稳定性。当用 F_2 与 TcO_2 加热时，可得到一个黄色的 TcO_3F 固体。Re_2O_7 和 $ReCl_5$ 进行反应可得到无色的 ReO_3Cl 液体。后者用HF处理就变为黄色的 ReO_3F 固体，有少量的反应产物是 $ReOF_5$。化合物 $ReOF_4$ 已进行充分鉴定，它的结构单元是正方锥体：



这些元素有多种多样的含卤络合物。锰(II)形成 M^IMnF_3、$M_2^IMnCl_4$ 和 $M_4^IMnCl_6$ 类型的络合物。此外，$MnCl_2$ 和 $MnBr_2$ 与一些盐类如卤化吡啶和卤化四甲基铵等反应产生四面体结构的 MnX_4^{2-} 络合物。已知锰(III)的络合物有 $M_2^IMnF_5$ 和 $M_2^IMnCl_5$。将 MnO_2 加到 HCl 的 CCl_4 溶液中时，产生深绿色，加入 Et_4NCl 后可以提取出一种分子式为 $(Et_4N)_2MnCl_5$ 的盐。

＋2 和＋3 氧化态的铼形成许多含卤络离子，在这些离子中金属-金属间有强的相互作用。$Re_2Cl_8^{2-}$ 和 $Re_3Cl_9^{3-}$ 离子已经在 27.12 一节中讨论过。在化合物 $CsReCl_4$ 中的离子是三聚离子 $Re_3Cl_{12}^{3-}$，其中 Re 原子排列为三角形，每个 Re 原子都是七配位的(图 35.5.)。

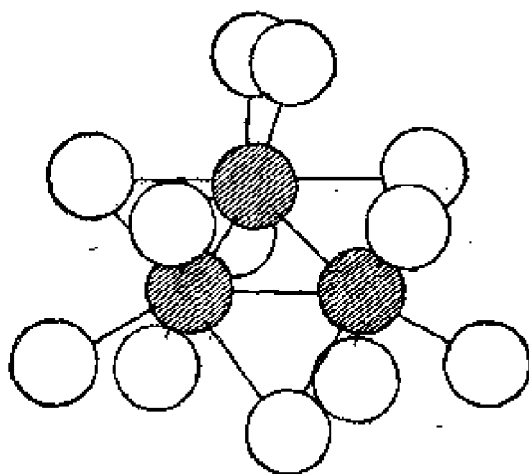
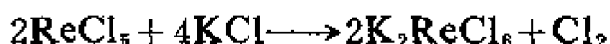


图 35.5. $CsReCl_4$ 中的 $Re_3Cl_{12}^{3-}$ 阴离子

Mn 和 Re的含卤络合物中最常见的是+4价的，如$M_2^IMnCl_6$和$M_2^IReCl_6$，特别是相应的含氟络合物。Re 的+4 氧化态络合物是从高氧化态化合物中得到的：



$$2ReCl_5 + 4KCl \longrightarrow 2K_2ReCl_6 + Cl_2$$

含氟络合物 K_2ReF_6 用无水 HF 与 K_2ReI_6 反应来制备，得率较好，但是不能分离出 H_2ReF_6 酸。

Mn^{IV} 的络合物有三个自旋平行的未成对电子。Re^{IV} 和Tc^{IV} 的含氯络合物的磁化率随温度而增加，它们的磁矩和从三个未成对电子所预计的磁矩接近。根据 27.12 节所述，即使在+4氧化态中也明显地有某些微弱的金属-金属间的相互作用。

35.5. 氧　化　物

锰存在于下列各矿中：方锰矿 MnO 具有 NaCl 型的结构，黑锰矿 Mn_3O_4 具有常式尖晶石型结构，它畸变为四方晶形，褐锰矿 Mn_2O_3 具有C-型氧化铜型结构(图 23.2.)，软锰矿 MnO_2 是一种畸变的金红石型晶格。这些矿石通常是非化学计量的，例如 MnO 的组成可以变到 $MnO_{1.13}$ 而没有新相产生。锰也存在于片水锰矿 $Mn(OH)_2$ 和水锰矿 MnO(OH) 中。暗绿色的一氧化锰在实验室内往往于氮气氛下分解碳酸锰来制备。相应的氢氧化物可从 Mn^{2+} 溶液中用OH^-沉淀得到，在空气中颜色很快变暗生成MnO(OH)，后者在 500K 时即变成 Mn_2O_3，可以认为它含有 Mn^{II} 和Mn^{IV} 而不是 Mn^{III}。黑色的 Mn_3O_4 可以将其它类型的氧化物加热至 1300K 时制备。主要的锰矿，软锰矿可以用来 (a) 制造锰铁合金和锰本身，(b) 作干电池中的去极剂，(c) 使玻璃无色，(d)作油漆的催干剂，(e)制造 $MnSO_4$，后者被用来处理缺锰土壤。纯的 MnO_2 可以在 450K 分解 $Mn(NO_3)_2$，然后于 750K 时在氧中脱水来制备。然而按化学计量，这种产物常常是缺氧的。七氧化二锰

是一种橄榄绿色的液体，当 $KMnO_4$ 粉加入浓 H_2SO_4 中在 250K 时，便可将它分离出来。锰的这种最不稳定的氧化物在 285K 时即爆炸，但是在低于 270K 时可以进行蒸馏。

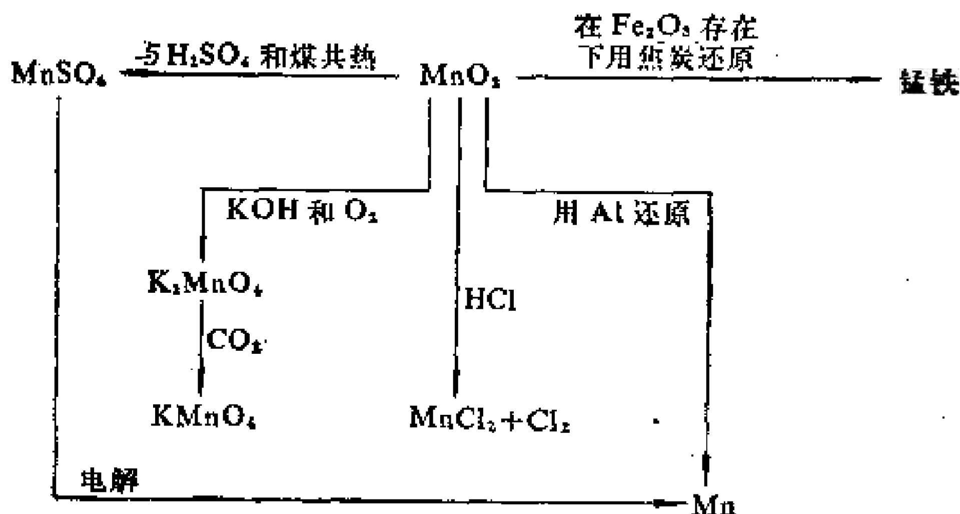


图 35.6. 二氧化锰的反应

黑色的 TcO_2 是热稳定性最好的锝的氧化物，它是加热 Tc_2O_7 或者 NH_4TcO_4 时产生的，当用 Zn 和 HCl 还原 TcO_4^-，然后将溶液碱化时，就可以沉淀出它的二水合物来。二氧化铼可在 900K 用加热 Re_2O_7 和 Re 的方法制备，或用 $ReCl_6^{2-}$ 溶液与 OH^- 反应而得到它的二水合物。ReO_2 的热稳定性较 TcO_2 差，在高温下转变成 Re_2O_7 和 Re。这两种二氧化物同 MnO_2 一样都是畸变的金红石型结构。

已有报导，TcO_3 是 TcO_3Br 加热所得的一种产物，但对它知道得不多，然而对一种红色固体的 ReO_3 则已确认无疑。用 $Re_2O_7(C_4H_8O_2)_3$，（是 Re_2O_7 和二氧六环的加合物）进行热分解几乎可定量地得到 ReO_3，它受热时发生歧化反应：

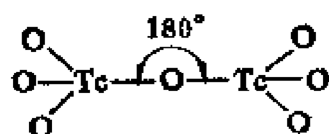


$$3ReO_3 \longrightarrow Re_2O_7 + ReO_2$$

ReO_3 的结构很简单。在立方晶格中每个 Re 原子是八面体配位，每个 O 原子为线性配位（图 7.23.）。这种晶格异常简单但不常见，

然而它的畸变结构如 MoO_3 确较常出现。

将 TcO_4^- 的酸性溶液加热就逸出黄色的 Tc_2O_7。将含 ReO_4^- 的稀溶液加热至沸点时，也没有 Re_2O_7 逸出，但加热 ReO_4^- 的浓 H_2SO_4 溶液时即可蒸出 Re_2O_7。这种黄色晶体在 490K 时熔化，它的结构是有趣的——无限个 ReO_6 八面体与 ReO_4 四面体彼此共角交替地排列。低熔点的 Tc_2O_7 含有一对共用一个角的 TcO_4 四面体的一些分子。



35.6. 锰酸盐和铼酸盐

当用碱性的 Na_2SO_3 还原 $KMnO_4$ 时，从溶液中分离出锰(V)酸盐 $Na_3MnO_4\left(\frac{1}{4}NaOH\right)\cdot 12H_2O$。它的热稳定性差，但较为稳定的盐如 $Ba_3(MnO_4)_2$ 和 K_3MnO_4 也已经制备出来。

MnO_2 与碱金属的氢氧化物和氧化剂如 KNO_3 一起共熔即生成大家熟知的绿色的 MnO_4^{2-} 离子，即使在弱酸性溶液中这盐也不稳定而发生歧化反应：



$$3MnO_4^{2-}+4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^-+MnO_2+2H_2O$$

锰(VI)酸盐中最稳定的是 $BaMnO_4$，它的制备方法是将浓 $KMnO_4$ 水溶液加到沸腾的饱和氢氧化钡水溶液中。



$$4Ba(OH)_2+4MnO_4^- \longrightarrow 4OH^-+2H_2O+O_2+4BaMnO_4$$

在室温时 $BaMnO_4$ 的磁矩等于 $1.80\mu_B$。

各种类型的铼(VI)酸盐可以用高铼酸盐和铼与碱金属的氧化物一起共熔制备。最为熟知的是那些含有 ReO_6^{6-} 离子的盐，Li_6ReO_6、Ca_3ReO_6 和相应的 Sr 和 Ba 的盐都已能制备。

35.7. 高锰酸盐、高锝酸盐和高铼酸盐

35.7.1. 高锰酸盐

高锰酸根离子 MnO_4^- 在很宽的 pH 值范围内都能稳定，从而使高锰酸盐成为非常有用的氧化剂。高锰酸钾 $KMnO_4$ 的制备是电解氧化碱性锰酸的盐溶液。高锰酸钾在容量分析中用于氧化还原滴定，并用于糖精和苯甲酸等的工业生产上，它也用来漂白蜡类。MnO_4^- 阴离子常用在锰的容量法测定方面，因为 Mn^{2+} 在稀硝酸中可被不溶性氧化剂如铋酸钠定量地氧化成 MnO_4^-。

在碱性溶液中 MnO_4^- 是作为氧化剂，其反应如下：



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad E^0 = +1.23V$$

在酸性溶液中氧化反应为：



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^0 = +1.51V$$

$HMnO_4$ 溶液可以在低于 272K 时加 H_2SO_4 于 $Ba(MnO_4)_2$ 的水溶液中制备。水合物 $HMnO_4 \cdot 2H_2O$ 已从溶液中分离出来。$HMnO_4$ 在水中很易溶解并且强烈电离。

高锰酸盐具有微弱的、与温度无关的磁性，这是由于它的较高分子轨道能级和基态能级之间的二级塞曼(Zeeman)效应引起的。

35.7.2. 高锝酸盐和高铼酸盐

当黄色的 Tc_2O_7 溶解于水即得到无色的 $HTcO_4$ 溶液，但是当溶液浓缩时，它先变成粉红色然后变成红色，最后从溶液中分离出深红色的 $HTcO_4$ 结晶，这种颜色变化现象还不能解释。无色的 $KTcO_4$ 具有高的热稳定性，但是 NH_4TcO_4 可分解产生 TcO_2：



$$2NH_4TcO_4 \longrightarrow N_2 + 2TcO_2 + 4H_2O$$

$HReO_4$ 溶液也是无色的，它的制备方法为：将 Re_2O_7 溶于水，或者用 H_2O_2 水溶液氧化 Re 本身或 ReO_2。蒸发时溶液变成绿黄色，在 P_2O_5 上小心干燥，最后产生一种黄色的、吸湿性的固体，它是

一种真正的分子水合物 $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$。和 $HMnO_4$、$HTcO_4$ 一样，$HReO_4$ 水溶液是强酸。在溶液中唯一的阴离子是呈现四面体结构的 ReO_4^-，但是与重金属离子能沉淀出中高铼酸盐（二缩原高铼酸盐）$M_3^{II}(ReO_5)_2$。这酸不是特别强的氧化剂，但是能将 HBr 氧化成 Br_2。

碱金属的高铼酸盐是无色的和热稳定的。除 $NaReO_4$ 外，差不多都不溶。$KReO_4$ 的制备方法是加 KCl 于 $HReO_4$ 水溶液，它较 $KClO_4$ 难溶。NH_4ReO_4 受强热即分解产生 ReO_2、N_2 和 H_2O。

35.8. 硫　化　物

锰(II)的硫化物有三种晶型，一种为稳定态的绿色的硫锰矿 α-MnS 具有NaCl型结构，但还有两种红色的亚稳态，分别具有闪锌矿型结构和纤维锌矿型结构。化合物 MnS_2 含有 Mn^{2+} 和 S_2^{2-} 离子，它们在结构上和黄铁矿相近似(36.10)。MnS_2 和所有三种晶型的 MnS 都是半导体材料，在低温时是抗铁磁性的。锝和铼的化合物 TcS_2 和 ReS_2、Tc_2S_7 和 Re_2S_7 都是同晶的。当 H_2S 在压力下通入 TcO_4^- 和 ReO_4^- 的酸性溶液中时即析出黑色的七硫化物，其沉淀的硫可以用 CS_2 浸洗除去。在真空中加热七硫化物可以得到二硫化物。

35.9. 其它非金属的二元化合物

锰在 1000K 时与氮化合产生一些氮化物的混合物，产物的组成决定于气体的压力。铼不能与氮化合产生氮化物，但 NH_4ReO_4 在 580K 时与 H_2 反应产生铼和 Re_3N 的混合物。

Mn—C 体系是复杂的，这类反应很难研究。因为锰与氮和氧都极易反应。斜方晶型的 Mn_3C 水解产生一种气体混合物，典型成分为 75%H_2、15%CH_4 和 10%C_2H_6。铼的碳化物是否存在

还有怀疑。

锰和铼在高温时与硼直接化合生成各种硼化物的混合物。外观和性质上同其它过渡金属硼化物一样。

35.10. 九氢合铼(VII)酸钾

用钾在含微量水分的乙二胺溶液中使高铼酸钾还原时，就得到一种无色的、抗磁性的、六方晶体。X 射线衍射法已测出其中 Re 和K原子的位置，而中子衍射已测出其中H原子的位置。在高场强中，质子磁共振出现单峰表明这些H原子在振动变形方面为磁全同的。阴离子 ReH_9^{2-} 结构如图 35.7. 所示。位于三角棱柱体中心的 Re 原子被 9 个H原子围绕，六个H原子在角上，三个H原子位于通过各侧面中心垂线的延长线上。Re—H距离都是 168pm。

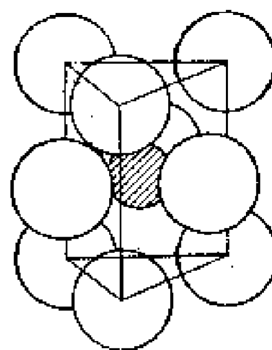


图 35.7. ReH_9^{2-}离子

如果认为H都以 H^- 离子配位，则 Re在形式上的氧化态为+7，这样抗磁性就得到了解释。在晶体中各 K^+ 离子位于H原子和Re原子的直线上形成一个较大的三帽三棱柱(tricapped triangular prism)，它与H原子形成的那个三棱柱共一个垂直轴并互成 60°角。

35.11. 有机金属化合物和 π-络合物

已知的锰的唯一羰基金属双核络合物是 $Mn_2(CO)_{10}$。它的最好的制备方法是在烷基铝一类的还原剂存在时于压力下使 CO 与 MnI_2 反应。$Mn_2(CO)_{10}$ 是一种金黄色结晶在空气中于室温下比较稳定，但是高于 380K 时很快地分解。它的振动光谱确定这分子属于对称点群 D_{4d}，羰基原子团可以被各种配位体取代，通常

生成 $Mn_2(CO)_8L_2$ 和 $Mn_2(CO)_9L$ 类型的化合物。

五羰基络锰(-I)酸钠 $NaMn(CO)_5$ 是用钠汞齐在四氢呋喃中使 $Mn_2(CO)_{10}$ 还原制备的。它是制备许多含有 Mn 和其它金属(如 Ge、Pb、Mo、Fe、Co、Cu、Ag 和 Hg)的化合物的原料，这些化合物中锰和其它金属间存在着化学键，这是锰化学的特征。其它金属的卤化衍生物与 $NaMn(CO)_5$ 的典型反应为:



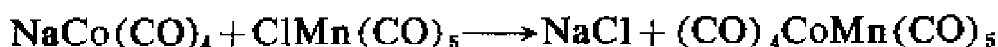
$$L_mMX_n + nNaMn(CO)_5 \longrightarrow L_mM[Mn(CO)_5]_n + nNaX$$

锰—金属间的化学键曾用插入反应产生，例如:



$$Mn_2(CO)_{10} + SnCl_2 \longrightarrow [(CO)_5Mn]_2SnCl_2$$

也可通过与锰的羰基阳离子反应来产生:



$$NaCo(CO)_4 + ClMn(CO)_5 \longrightarrow NaCl + (CO)_4CoMn(CO)_5$$

二茂锰 $(C_5H_5)_2Mn$ 是较有趣的。在四氢呋喃中用 C_5H_5Na 处理二卤化锰能够得到琥珀色的晶体。X 射线研究结果证明它象二茂铁一样具有夹心结构，经磁性研究知道其磁矩为 $5.86+0.05\mu_B$，与 $Mn^{2+}(d^5)$ 离子的存在是相符合的。这就指明锰与环间的键是离子型的。在 d 区金属茂化合物中，二茂锰在这方面是独特的，所有其它金属与环间的键都是共价结合。二茂锰在压力下与 CO 反应生成黄色的固体 $C_5H_5Mn(CO)_3$，同二茂铁一样，其中 C_5H_5 能与亲电子试剂反应而产生有机衍生物。在紫外光的照射下 CO 原子团既可被烯烃和乙炔取代，也能被胺、膦和胂所代替。在 $(C_5H_5)Mn(CO)_2PhC\equiv CPh$ 中金属与乙炔键中的 π 电子结合，这键即占据着 CO 所空出来的位置。

Tc 和 Re 形成的羰基化合物 $M_2(CO)_{10}$ 与羰基锰的结构相似。在 520K 和 20MPa 下，以 CO 与 Re_2O_7 反应，不需要使用另外的还原剂就可以得到产率比较好的 $Re_2(CO)_{10}$。

在四氢呋喃中 C_5H_5Na 与 $ReCl_5$ 反应不生成 $(C_5H_5)_2Re$ 而产生氢化物 $(C_5H_5)_2ReH$。同样 $TcCl_4$ 与 C_5H_5Na 反应产生

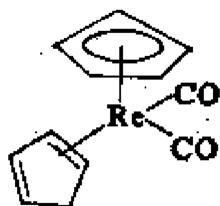
$(C_5H_5)_2TcH$。对铼的上述化合物曾经认真研究过，它是抗磁性的碱性物质，其中氢是氢化物中的氢而不是质子。$(C_5H_5)_2ReH$ 是柠檬黄色的晶体，溶解在稀 HCl 中生成盐：



$$(C_5H_5)_2ReH + HCl \longrightarrow [(C_5H_5)_2ReH_2]^+Cl^-$$

通过铼的这种化合物，人们第一次认识到过渡金属原子和氢原子之间化学键的特性。

在 370K 和 25MPa 时，$(C_5H_5)_2ReH$ 与 CO 反应而产生组成为 $C_{12}H_{11}O_2Re$ 的淡黄色结晶。根据红外光谱和核磁共振的研究证明它含有下面这种结构的分子：



有趣的是，以 $Re_2(CO)_{10}$ 与 C_5H_6 反应而得到的化合物却完全不同，它是 π-$C_5H_5Re(CO)_3$。

35.12. 络 合 物

对 Mn、Tc、Re 来说，+1 氧化态的络合物可以六氰络合物 $K_5M(CN)_6$ 为代表。淡绿色的 $K_5Tc(CN)_6$ 的制备方法是典型的，它是在 CN^- 存在下用钾汞齐还原 TcO_4^- 而制取的。它暴露在空气中即变为 Tc^{IV} 的络合物 $[Tc(OH)_3(CN)_4]^{3-}$。

+2 氧化态的络合物对锰来说是常见的，对铼则不大常见，对锝则是罕见的。d^5 电子构型是不利于形成低自旋八面体络合物的(6.3.2)，但是它们存在于 $Mn(CN)_6^{4-}$ 和 $Mn(CNR)_6^{2+}$ 中。Mn^{II} 的高自旋氨络物较不稳定，但像乙二胺、草酸根离子等螯合剂所形成的八面体络合物是存在的。Mn^{II} 有一些四面体络合物，主要是由大的阳离子 Me_4N^+ 与 MnX_4^{2-}(X=Cl, Br, I)组成的盐。

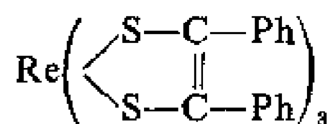
Tc^{II} 和 Re^{II} 存在于化合物$MCl_2(diars)_2$中，它们的制备方法是在甲醇中于Cl^- 离子和 o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$ 存在下以次磷酸盐还原 M^{VII} 的化合物。

本族中+3 氧化态的络合物较为常见。有几种配位体能将 E^0, Mn^{III}/Mn^{II} 降低到使 Mn^{II} 在空气中即可被氧化。这种配位体的例子为 $K_3Mn(CN)_6$ 中的 CN^- 和 $Mn(acac)_3$ 中的乙酰丙酮基。$K_3Mn(CN)_6$ 和 $Mn(acac)_3$ 的制备是在有配位体存在下，以大气氧化Mn^{2+}的溶液。Tc^{III}和 Re^{III} 化合物$[MX_2(diars)_2]ClO_4$的制备方法与前述的邻苯撑双-(二甲胂)络合物相似，但须用较弱的还原剂。

锰的+4 氧化态络合物不常见，它只存在于某些六氯和六氟络合物中。Tc(IV)除了含卤络合物外，还能形成某些含氰络合物。$TcO_2\cdot2H_2O$ 溶解在碱金属的氰化物中产生$Tc(OH)_3(CN)_4^{3-}$，它能以棕色的铊盐从溶液中分离出来。K_2TcI_6 和 KCN 在甲醇中反应产生暗红色的$K_2Tc(CN)_6$。但是用相应的铼化合物(K_2ReI_6)进行类似反应产生 Re^V 的络合物 $Re(OH)_4(CN)_4^{3-}$ 和 $K_3Re(CN)_8$。

锝的 +5 氧化态络合物以$[TcCl_4(diars)_2]ClO_4$ 为代表，它是锝的 8-配位络合物的第一个例子。

本族元素高于 +5 氧化态的络合物的主要代表是含氧络合物和含卤络合物。但是另一特别有趣的络合物是铼 (VI) 的络合物，三(顺-1, 2-二苯乙烯-1, 2-二硫醇)-铼:



这是最早知道的一个三棱柱体络合物。S 原子和 C 原子的排列如图 35. 8，图中没有表示出苯环，它们被扭转到 S—C—C—S平面以外，虽然已经发现其它给予体原子也有上述排列的例子，但是

和八面体对称排列比较，6配位络合物的上述排列情况仍然是非常少的。

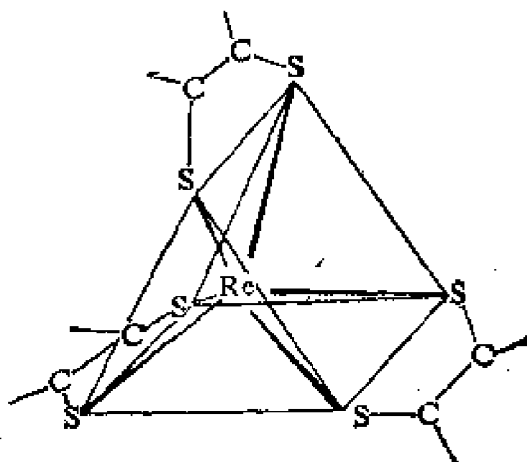


图35.8. 在 $Re\left(\begin{matrix} S-C-Ph \\ \| \\ S-C-Ph \end{matrix}\right)_3$ 中双齿含S配位体围绕铼原子所形成的三棱柱排列

进修读物

F. A. Cotton, Strong homonuclear metal-metal bonds, Acc. Chem. Res., 2 (1969) 240.

K. V. Kotegow, O. N. Pavlov and V. P. Shvedov, Technetium, Adv, Inorg. and Radiochem., 11 (1968) 1.

R. D. Peacock Chemistry of technetium and rhenium, Elsevier, Amsterdam, 1966.

T. A. Zordan and L. G. Hepler, The mochemistry and oxidation potentials of manganese and its compounds, Chem. Rev., 68 (1968) 737.

K. B. Lebedev, The chemistry of rhenium, Butterworth, London, 1962.

R. Colton, The chemistry of rhenium and technetium, Interscience, London, 1965.

R. D. W. Kemmitt and R. D. Peacock, The chemistry of manganese, technetium and rhenium, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十六章　铁、钴和镍
（VIII族的第一个三元素组）

36.1. 引　　言

第 VIII 族的九个元素包含介于 VIIA 锰族和 IB 铜族之间的三个 d 区元素组。虽然它们具有通常那种纵列元素例如 Fe、Ru和Os的相似性，但横行元素如Fe、Co 和 Ni 的相似性更强。象典型的活泼金属一样，Fe、Co、Ni 能从非氧化性酸中置换出氢并形成具有＋2 或＋3 电荷的水合离子。然而同族中较重的元素Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt 一般不与酸作用，不过浓 HNO_3 能将 Pd 转变为 $Pd(NO_3)_2$，将 Os 转变成 OsO_4。他们的典型离子是络阴离子如 $PtCl_6^{2-}$，其中金属原子处于高氧化态并且与它周围的配位体以共价键结合。常常将这些金属称为铂系金属，它们的许多物理和化学性质都非常相似。为了使第 VIII 族元素性质间的相互关系简明起见，先论述活泼金属 Fe，Co 和 Ni，而铂系金属将在下一章讨论。

36.2. 元　　素

铁、钴、镍的物理性质和化学性质类似于它们前面的铬和锰。加热时这三种金属都能与氧化合。实际上铁和镍的细粉能自燃。这些金属也能与卤素、硫、硼、碳、硅和磷化合。大家都知道碳化物、硅化物和氮化物的物相在炼铁中是很重要的。镍是在大气压力下唯一能和CO化合的过渡元素，在 325 K 形成四羰基镍 $Ni(CO)_4$。铁和镍易溶于稀的非氧化性酸中，钴的E^0，Co^{2+}/Co 虽

是负的（表 36.2）但它与这类酸的反应慢。热的 HNO_3 能使这三种金属变为钝态。铁在潮湿空气中很快被氧化形成氧化物的水合物，因它易剥落，所以不能保护里面的铁。然而 Co 和 Ni 在常温下能抗大气腐蚀，镍镀层可用作钢铁的保护层。这些金属在低温都具有 α 型，就铁来说，其结构为 b.c.c.，钴和镍为 h.c.p.。它们的高温变体 γ-Fe、β-Co 和 β-Ni 都具有 c.c.p. 晶格。三种金属全是铁磁性的；Co 的居里(Curic)温度特别高，接近 1400K。

表 36.1 Fe、Co、Ni 原子的性质

	Fe	Co	Ni
Z	26	27	28
电子构型	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^84s^2$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	762	758	736
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	1561	1644	1752
金属半径/pm	126	125	124
$r_{M^{2+}}/pm$	76	74	72
$r_{M^{3+}}/pm$	64	63	

表 36.2 Fe、Co、Ni的物理性质和氧化还原电位

	Fe	Co	Ni
$m.p./K$	1808	1760	1728
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	7.9	8.9	8.9
$E^0, M^{2+}/M/V$	0.44	−0.27	−0.24
$E^0, M^{3+}/M^{2+}/V$	+0.77	+1.84	

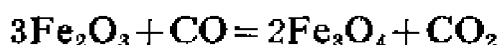
36.3. 元素的存在和制备

36.3.1. 铁

铁（占岩石圈的 5.1%）分布很广，许多矿石由于含铁而带有颜色，主要的铁矿石为赤铁矿 Fe_2O_3、磁铁矿 Fe_3O_4 和菱铁矿

$FeCO_3$。黄铁矿FeS_2是一种常见的脉矿，但由于它含硫量太多而不能用于炼铁。人们认为地核内含有大量的铁，金属陨石的主要成分是铁。

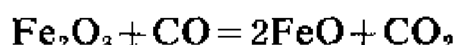
纯铁可以用氢还原氧化铁来制得，但它的工业用途不大，而铁合金则很重要。全世界铁的年产量约有三亿吨，比其它金属的总产量约大十倍。炼铁的第一步是用焦炭在高炉内还原煅烧过的铁矿(Fe_2O_3)，用石灰石使二氧化硅成为炉渣而除去。在炉中较冷部分还原剂是CO，其化学反应可表示如下：



$$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$$



$$Fe_3O_4+4CO=3Fe+4CO_2$$



$$Fe_2O_3+CO=2FeO+CO_2$$

在炉内下层，温度较高(>1800K)，还原反应主要通过碳，



$$FeO+C=Fe+CO$$

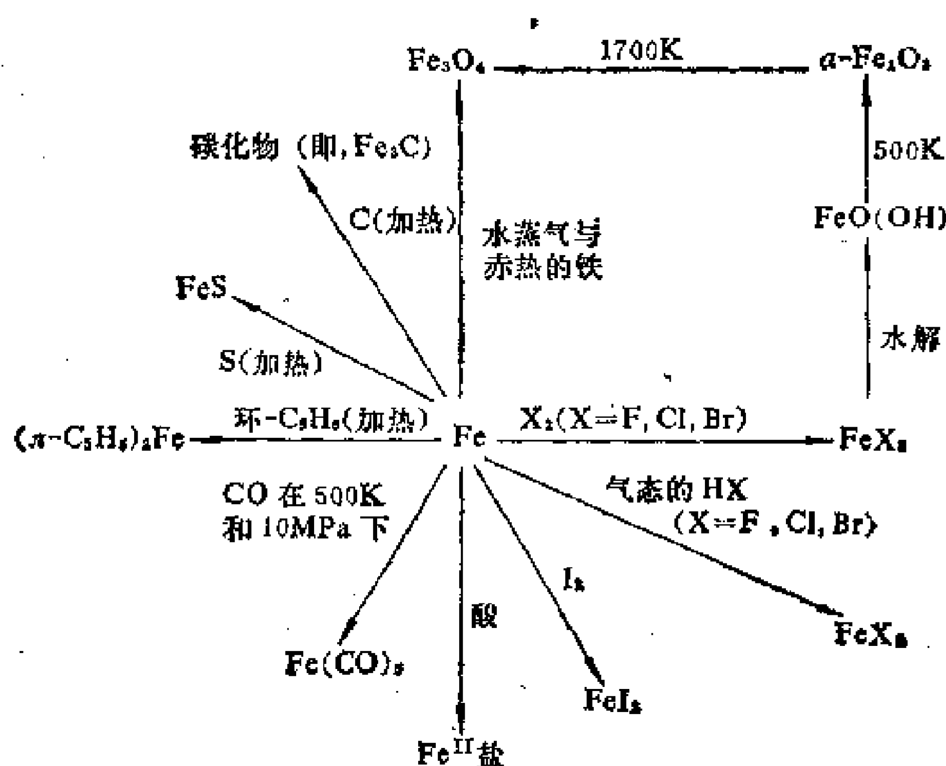


图 36.1. 铁的化学简图

原来矿石内的大部分二氧化硅成为炉渣(硅酸钙)排出，还有些 SiO_2 还原成硅掺合到铁中去了。从高炉中放出的生铁通常约含有 4%C、2.5%Si、2.5%Mn、1%P 和 0.1%S。把生铁炼成钢，必须用氧化的方法除去其中大部分 C 和 Si，并用石灰将磷和硫变成炉渣。氧化作用目前主要使用氧气。钢内通常含有化合态的碳 0.2—1.5%，它是氧化作用完成后成为铁和锰的炭化物进入熔融的铁中的。

36.3.2. 钴

钴(占岩石圈的 10^{-3}%)在自然界分布很广，它的有开采价值的矿石是硫化物和砷化物，例如砷钴矿 CoAs 与硫砷钴矿 CoAsS。在这些矿石中，钴常与其它金属共同存在，尤其是镍和铜。冶炼钴时，常常附带制得矿石中的其他金属。常见的冶炼方法是先将煅烧过的矿石溶于 H_2SO_4，用石灰除去铁再加入 NaOCl，使钴成为 CoO(OH) 沉淀，加热使沉淀转化为 Co_3O_4 然后用碳还原即得钴。

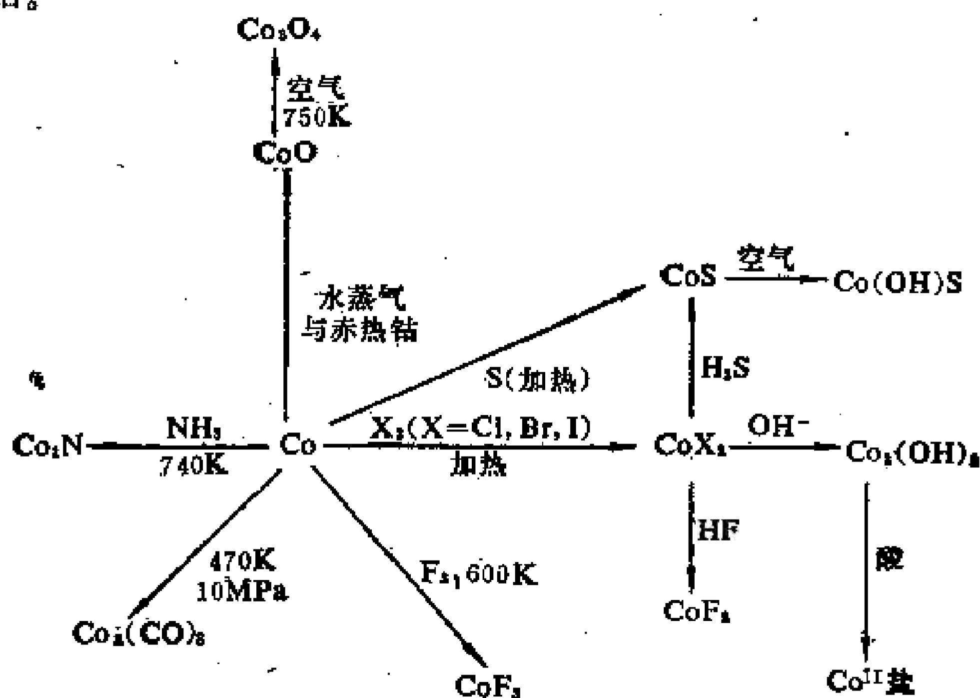


图 36.2. 钴的化学简图

36.3.3. 镍

镍(占岩石圈的 0.016%)在自然界主要以硫化物和砷化物的形式存在。在安大略(Ontario)的萨德贝里(Sudbury)地方最主要的矿藏为硫镍铁矿(Ni, Fe)S。将精矿砂煅烧并熔化成一种不纯的金属，后者与 $NaHSO_4$ 和焦炭一起加热则分为上下两层，下层的主要成分是 NiS。将 NiS 氧化成 NiO 可用来制镍钢。纯镍可用蒙特(Mond)法制取，即先用水煤气还原 NiO 得到粗镍，然后在 330K 用 CO 与粗镍反应得到挥发性的 $Ni(CO)_4$，最后将 $Ni(CO)_4$ 通过 450K 的球状镍进行分解。释放出来的 CO 可循环使用。

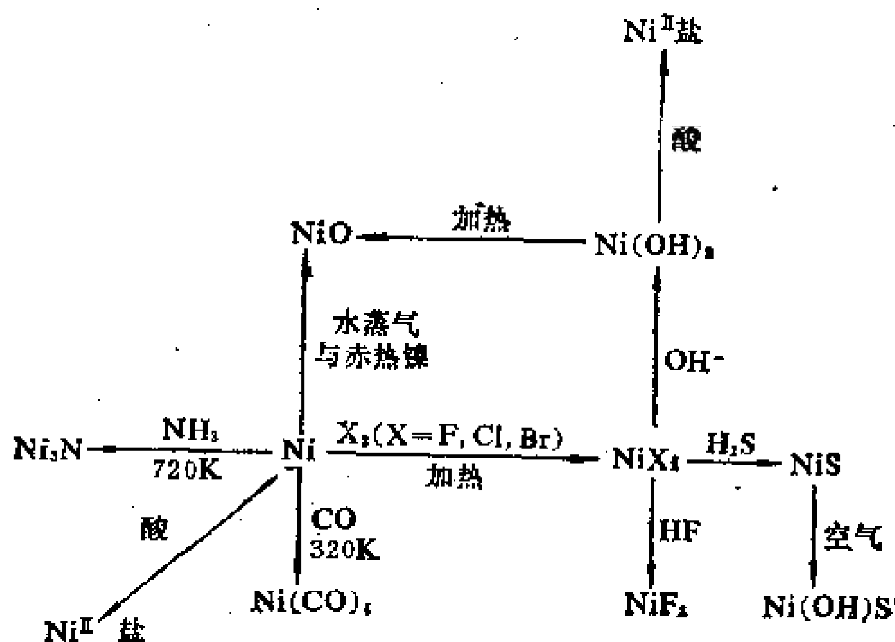


图 36.3. 镍的化学简图

36.4. 氧 化 态

最低氧化态通常出现在 π 键合的络合物，如在羰基化合物或含羰基的阴离子中，而最高氧化态在含氟络合物中，对铁来说则在含氧的负离子中(表 36.3.)。然而铁、钴、镍的最高氧化态从锰为 +7 起随原子序数循序下降。

表 36.3　Fe、Co、Ni从－2到＋6氧化态具有代表性的化合物和离子

电荷	Fe	Co	Ni
−2	$Fe(CO)_4^{2-}$	—	—
−1	—	$Co(CO)_4^-$	$Ni(CO)_6^{2-}$
0	$Fe(CO)_5$	$K_4Co(CN)_4$	$Ni(PF_3)_4$
			$K_4Ni(CN)_4$
+1	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$	$Co(dipy)_3^+$,	$K_4Ni_2(CN)_6$
		$Co(NCC_6H_5)_5ClO_4$	
+2	$Fe(H_2O)_6^{2+}$	$Co(H_2O)_6^{2+}$	$Ni(H_2O)_6^{2+}$
	$FeCl_2$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$	$CoCl_4^{2-}$	$Ni(en)_3^{2+}$
+3	FeF_6^{3-},	$Co(NH_3)_6^{3+}$,	$Ni(diars)_2Cl_2^+$
	$FeO(OH)$	$K_3Co(CN)_6$	$NiBr_3(PMe_3)_2$
	$K_3Fe(CN)_6$		
+4	$Fe(diars)_2Cl_2^{2+}$	CoF_6^{2-}	K_2NiF_6
	Ba_2FeO_4		
+5	FeO_4^{3-}	—	—
+6	K_2FeO_4	—	—

零氧化态在 Ni 中极为常见，例如在 $Ni(CO)_4$ 中羰基能被其它中性的 π 受主配位体如异腈和三卤化磷所取代。这三个元素的 +1 价化合物是不常见的，但是它们都形成大量正二价的。Ni^{II} 经常形成正方形络合物，它们是抗磁性的，高自旋四面体形以及八面体形络合物也是常见的。

正三价态在 Fe 和 Co 中比在 Ni 中出现更多。Fe^{3+}的水合离子是中强氧化剂(E^0, $Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0.77V$)，而 Co^{3+}的水合离子是一种强氧化剂(E^0, $Co^{3+}/Co^{2+} = +1.84V$)，但是它与仅有中等场强的配位体，如氨和乙二胺配位时，$Co^{III}(d^6)$能形成抗磁性络合物，其中很多具有相当大的热力学稳定性。

+4 价是很少见的，仅出现在一些铁的邻苯双(二甲基)胂络合物中以及 CoF_6^{2-}和 NiF_6^{2-}中。+6 价出现在高铁(VI)酸盐中，它是在碱性水溶液中氧化悬浮的氧化铁(III)水合物而制成的：



$$Fe_2O_3 + 3OCl^- + 4OH^- \longrightarrow 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 2H_2O$$

洋红色 $BaFeO_4$ 的结构和 $BaCrO_4$ 相似，在碱性水溶液中对还原剂颇为稳定，但 FeO_4^{2-} 离子在酸性溶液中是一个比 MnO_4^- 还强的氧化剂。

36.5. 卤 化 物

将 HF 通过赤热的 Fe 或温度较低的 $FeCl_2$ 可以得到白色的 FeF_2。它是金红石型结构。将 HCl 或 HBr 通过炽热的 Fe，可以得到黄色的 $FeCl_2$ 或绿色的 $FeBr_2$，二者都是层状晶格，$FeCl_2$ 是 $CdCl_2$ 型结构，$FeBr_2$ 是 CdI_2 型结构。碘化铁也是 CdI_2 型晶格，可由 Fe 与 I_2 直接化合得到。铁的卤化物有许多水合物。有趣的是已证明 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 含有反式 $FeCl_2 \cdot (H_2O)_4$ 单元而不是 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 离子。

有三种三卤化铁，绿色的 FeF_3 较难溶于水，可由 Fe 与 F_2 直接化合而得到。黑色的 $FeCl_3$ 易溶于水，也可由直接化合制取。但很难制得纯的 $FeBr_3$，由于它容易分解成 $FeBr_2$ 和 Br_2。铁的氯化物与溴化物类似 BiI_3(26.3.3.)都具有层状结构。

钴形成四种二卤化物，CoF_2 最好是由 $CoCl_2$ 在 HF 气流中加热制得，它是粉红色固体具有金红石型结构。其它三种可由钴与卤素直接化合制取。它们与 CoF_2 不同，易溶于水，具有层状结构。有几种卤化物带有结晶水，蓝色的 $CoCl_2$ 在潮湿空气中能变为粉红色，在硅胶干燥剂中用它作指示剂，粉红色的六水合二氯化钴含有反式 $CoCl_2 \cdot (H_2O)_4$ 单元。紫色的二水合物 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ 在 325K 以上可自水溶液中结晶出来，而在 363K 时结晶出蓝紫色的一水合物 $CoCl_2 \cdot H_2O$。

无水的 CoF_3 是浅棕色粉末，可用氟在 500 K 时与 Co 反应而制得，但其它三卤化物尚不能制取。

绿色的二卤化镍水合物可从镍、氧化镍或碳酸镍在相应的氢卤酸溶液中结晶出来。无水氯化镍和溴化镍都是黄色固体、结构为$CdCl_2$型，可由元素直接化合制取。黄色的 NiF_2 具有金红石结构，最好用HF在750K时处理 $NiCl_2$ 来制取。黑色的 NiI_2 可用 NaI 与 $NiCl_2$ 的乙醇溶液混合而得到。它的水合物含有 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 离子，和含有反式 $NiX_2(H_2O)_4$ 单元的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ 不同。

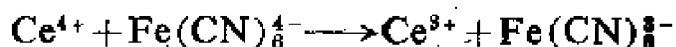
36.6. 含卤络合物

通式为 MX_4^{2-} 的络阴离子是很常见的。Fe^{II}和 Ni^{II}的卤化物在乙醇中与季铵卤化物这类盐反应得到，如$(R_4N)_2MX_4$的化合物。含 CoX_4^{2-}的络合物更易制备。含氯、含溴和含碘的络合物可以从 CoX_2 与 MX(M＝碱金属)的混合水溶液中结晶出来。MX_4^{2-}离子都是四面体形或者接近四面体形。

在含氟络合物中高氧化态是常见的。例如，黄色的 Cs_2CoF_6 是在550K 用氟处理 Cs_2CoCl_4 得到的。红色的 K_2NiF_6 用相似方法，即将 KCl 与 $NiCl_2$ 的混合物(摩尔比＝2:1)氟化而制得。这化合物是抗磁性的，它能从水中放出氧。

36.7. 氰化物和含氰络合物

六氰络铁(II)酸根离子是无毒的，它与许多阳离子共存，钾盐 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 能从 Fe^{II}盐与过量 KCN 反应后的溶液中结晶出来。许多氧化剂都能使它转变成六氰络铁(III)酸盐，例如：



$$Ce^{4+} + Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe(CN)_6^{3-}$$

六氰络铁(II)酸盐与过量 Fe^{3+} 反应得到普鲁士蓝颜料，而 $Fe(CN)_6^{3-}$ 与Fe^{2+}反应得到的沉淀叫做滕氏蓝。已发现这两个化合物有相同的X射线粉末衍射图和相同的穆斯堡尔(Mössbauer)谱。

假如将 Fe^{3+} 和 $Fe(CN)_6^{4-}$ 按摩尔比为1:1进行反应则得到可溶性的普鲁士蓝，分子式为 $KFe[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$。电子光谱和穆斯堡尔谱指出在 $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ 中，高自旋 Fe^{3+} 离子被N原子按八面体形配位而低自旋 Fe^{2+} 离子被C原子按八面体形配位（图36.4.）。

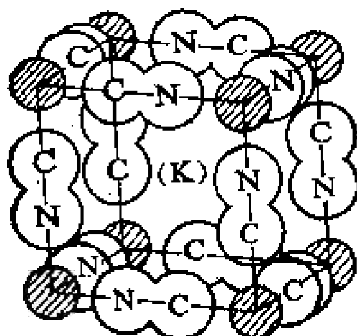


图36.4. 可溶性普鲁士蓝的晶胞，每隔一晶胞有一个 K^+ 离子

$Co(CN)_2$ 与氰化铁(II)不同，它能在水溶液中用 CN^- 处理正二价钴离子制得。当氰化钴(II)溶解在KCN水溶液中然后加入乙醇时则可沉淀出紫色的盐 $K_6[Co(CN)_{10}]\cdot 4H_2O$。它的阴离子在CN伸缩区出现三个强谱带，因而可以认为它在结构上与 $Mn_2(CO)_{10}$ 类似。

用 CN^- 处理溶液中的 Ni^{2+} 即沉淀出灰色的 $Ni(CN)_2$ 水合物，它溶解在过量的KCN水溶液中能结晶出橙色的四氰络镍(II)酸钾一水合物。它是抗磁性的化合物含有一个正方形的 $Ni(CN)_4^{2-}$ 离子，在液氨中能被钾还原成四氰络镍(0)酸钾 $K_4Ni(CN)_4$。它是黄色固体并能从水中释放出氢。

36.8. 氧 化 物

铁有三种氧化物，其理想组成为 FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3，但是它们全都是非化学计量的。在常压下隔绝空气加热草酸铁(II)制得的黑色粉末总是含铁不足的，它含铁的最高限量是 $Fe_{0.95}O$。然

而，据说在 5 GPa 下能制得合乎化学组成的 FeO。

棕色化合物 FeO(OH) 是由 $FeCl_3$ 在高温下水解制成，它在 470K 即转变成红棕色 α-Fe_2O_3。自然界存在的这种化合物就是赤铁矿，它具刚玉型结构，其中氧离子按六方密堆积排列。γ-Fe_2O_3 是另一种形式，其中氧离子按立方密堆积排列。黑色化合物 Fe_3O_4 以磁铁矿存在于自然界。在实验室中将 Fe_2O_3 加热到 1700K 以上也能制得它。

FeO、Fe_3O_4 和 γ-Fe_2O_3 在结构上是紧密相关的。FeO 是具有缺陷的 NaCl 型晶格，其中氧原子所形成的八面体空间只有大部分填充着 Fe^{2+} 离子。Fe_3O_4 同时存在着 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子按反式尖晶石型结构排列。在 γ-Fe_2O_3 中只有 Fe^{3+} 离子没有 Fe^{2+} 离子，然而 O^{2-} 离子则一直保持着立方的排列。如预料的一样，由于铁离子数目和体积都减小，包含 32 个 O^{2-} 离子的立方晶胞变小了。当铁原子数和原子总数之比从 $Fe_{0.95}O$ 中的 0.486 下降到 Fe_2O_3 中的 0.400 时，立方体的边长从 860pm 减小到 828pm。

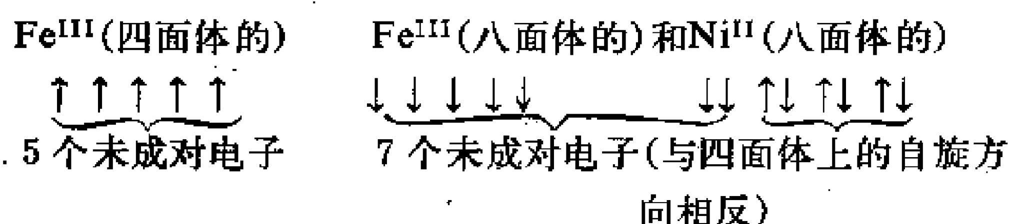
钴仅形成 CoO 和 Co_3O_4 两种氧化物。橄榄绿色的 CoO 可很方便地由加热 $CoCO_3$ 制成，它有 NaCl 型结构并且很接近于理想的组成。在室温下，它是反铁磁性的，当在氧中加热到 700K 时它转变成常式尖晶石型的 Co_3O_4。加热 $NiCO_3$ 或 $Ni(NO_3)_2$ 可制得绿色的氧化镍 (II)。它也具有 NaCl 型晶格和差不多理想的组成。有人已经提出：与 FeO 和 VO 对比，CoO 和 NiO 的组成的变化范围很窄。这是由于作用在二价阳离子 Co^{2+}、Ni^{2+} 外层电子上的有效的核电荷较大使外层电子较难激发到非定域轨道上去。氧化镍(III)的存在，还没有得证实，但是 β-NiO(OH) 是一个确实存在的化合物，它是用次溴酸钾溶液氧化 Ni^{2+} 水溶液得到的黑色沉淀。类似的钴的化合物可用相似的方法制得。

铁、钴、镍的氧化物与其他金属的氧化物能形成化合物，铁酸

盐(铁氧体)在工艺上具有特殊的重要意义，将在下节讨论。

36.9. 铁酸盐(铁氧体)

铁酸盐是用适当金属的碳酸盐与 Fe_2O_3 加热制得。它们的通式为 $M^{II}Fe_2^{III}O_4$。正铁氧体如 $ZnFe_2O_4$ 和 $CdFe_2O_4$ 为常式尖晶石型结构，它们都是抗磁性的；反铁氧体为反式尖晶石型结构显铁磁性。在铁磁性尖晶石中处于四面体位置上的离子都具有自旋平行的电子，处于八面体位置上的离子所具有的未成对电子也是自旋平行的，但后一种离子(八面体位置)中电子自旋方向与前一种离子(四面体位置)中的相反。因而在低温下反铁氧体能显出由于每个化学式 $Fe^{III}(Fe^{III}Ni^{II})O_4$ 单元内有两个(即 7－5＝2) 自旋平行的电子所产生的磁化率。



反铁氧体的磁性能由于晶格替代来增强。在组成为 $Zn_{1/2}Ni_{1/2}Fe_2O_4$ 的混合铁氧体里，离子的分配将是：



$$(Zn^{II}_{1/2}Fe^{III}_{1/2})_{四面体}(Fe^{III}_{3/2}Ni^{II}_{1/2})_{八面体}O_4$$

于是每个化学式单元内自旋平行的电子数可以预计增加到六个$\left(即\ 7\frac{1}{2}+1-2\frac{1}{2}=6\right)$。在实践中这种磁化率的增强只能达到一定限度，因为抗磁性 Zn^{2+} 离子的加入交换力将被削弱(图 36.5)。

在电磁的器件中采用铁氧体是和它们的下列性质有关：(*a*)刚好方形的磁滞回线(*b*)响应速率高和(*c*)高的磁通量输出。因此在铁氧体中感应磁场的方向能被大小合适的电脉冲突然反转，但是不受较小脉冲的影响。这一性质可专门应用在计算机的记忆系统中供二进位制记数法的信息存贮和检索。

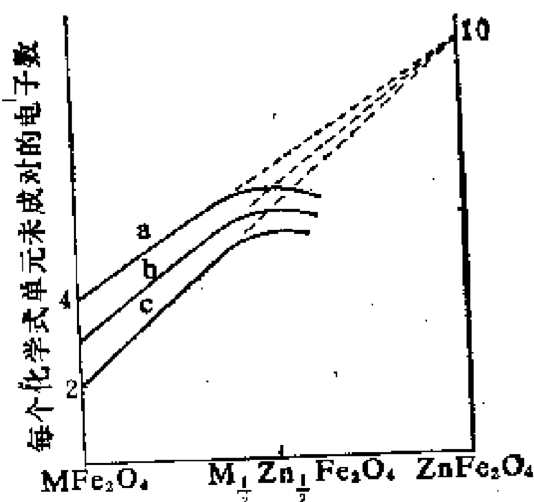


图 36.5. 混合铁氧体中每个化学式单元未成对的自旋电子数的变化。其中 (*a*)M=Fe, (*b*)M=Co, (*c*)M=Ni

36.10. 硫 化 物

对铁-硫系统已经进行过广泛的研究，但是仍没有彻底掌握它的特性。FeS_2 存在两种晶型，黄铁矿型和白铁矿型。它们都具有黄铜的外观。黄铁矿里的 Fe^{2+} 和 S^{2-} 离子像岩盐中的离子那样排列成立方晶格，S—S 键与三方晶轴平行。两种 FeS_2 都是抗磁性的，表明 Fe^{2+} 离子是自旋成对的(t_{2g}^6)。灰色的 FeS 有砷化镍型结构，它由元素直接化合制得。FeS 也以磁黄铁矿形式存在于自然界，它通常含铁不足，其中组成为 Fe_7S_8 的物相是 NiAs 型结构，但有八分之一的金属位置空着，是一种铁磁性物质。

在钴-硫系统的化合物中已经确定的有 CoSz、Co_3S_4 和含钴不足的 $Co_{1-x}S$。CoS_2 具有黄铁矿型结构，Co_3S_4 具有尖晶石型结构。CoS_2 低于 120K 时是铁磁性的，在室温下它的顺磁矩指出 Co^{2+} 离子具有自旋成对的 $t_{2g}^6e_g^1$ 构型，这表明 S_2^{2-} 离子产生了强的晶体场。和 Co—S 系统很相似，在镍-硫系统中有 NiS_2、Ni_3S_4 和 $Ni_{1-x}S$ 物相，它们分别具有黄铁矿型、尖晶石型和砷化镍型结构。

36.11. 有机金属化合物

铁化合物在有机金属化学的发展中具有特殊的重要性。1949年以乙炔为原料的有机合成中开始采用 $Fe(CO)_5$。1951年两组工作者发现了二茂铁，从而开始了当前对含 π 键芳香环有机金属化合物的广泛研究。二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ 可用下列方法制备：(a) 用 $FeCl_3$ 处理茂基镁溴化物和 (b) 在 570K 将茂和氮通过很细的铁粉：



$$2C_5H_6 + Fe \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + H_2$$

现在最方便的制备方法是在四氢呋喃或二甘醇二甲醚中用茂基钠处理 $FeCl_2$：



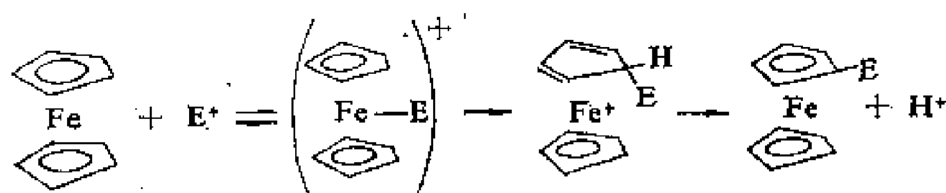
$$FeCl_2 + 2C_5H_5Na \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2NaCl$$

橙色的二茂铁结晶不溶于水但是能溶于大多数有机溶剂中。X射线衍射研究证明在结晶中铁原子夹在两个 C_5H_5 环中间，而两个环是互相交错的，所有 Fe—C 距离是相同的(图 18.1.)。电子衍射的研究指出在蒸气中两个环是重叠的。

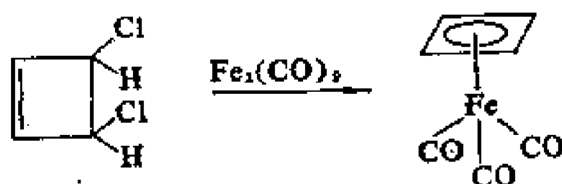
为了建立分子轨道图解以说明铁原子和茂环的键合，我们必须首先考虑 C_5H_5 环。在这两个环中五个 $2p\pi$ 原子轨道结合形成五个 π 分子轨道，这些轨道分成三组。最低能量的分子轨道是对称符号 A_1 的那一种，有两个能量为 E_1 的简并轨道，它们带有一个节面并垂直于环，而最高的是能量为 E_2 的分子轨道，也带有两个这样的节面。然后，这些定域分子轨道组合得到一套环绕两个环的十个分子轨道；这些分子轨道具有下列对称分类：A_{1g}、A_{2u}、E_{1g}、E_{1u}、E_{2g} 和 E_{2u}。在 D_{5d} 对称中，铁原子的原子轨道为 $3d$、4s 和4p，可表示如下：$A_{1g}(4s, 3d_{z^2})$、$A_{2u}(4p_z)$、$E_{1g}(3d_{xz}, 3d_{yz})$、$E_{2g}(3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})$ 和 $E_{1u}(4p_x, 4p_y)$。像所有分子轨道的组成一样，仅相同对称性的轨道才能产生有效重叠。计算表明十二个成键电子能容

纳在强的成键轨道 A_{1g}、A_{2u}、E_{1u}、和 E_{1g}(按能量升高顺序)之中。还有两个处于与 d_{z^2} 轨道有关的非键的 A_{1g} 状态以及另四个在由金属 dxy和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成的弱成键 E_{2g} 分子轨道中。于是像单纯从对称性考虑所予期的那样，对金属和茂环键合贡献最大的是铁的原子轨道 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$。

二茂铁的化学反应主要由C_5H_5环的芳族性质所引起，对C_5H_5环的亲电子作用曾经是进行过广泛研究的课题。已有证据证明亲电子试剂首先与铁相互作用：

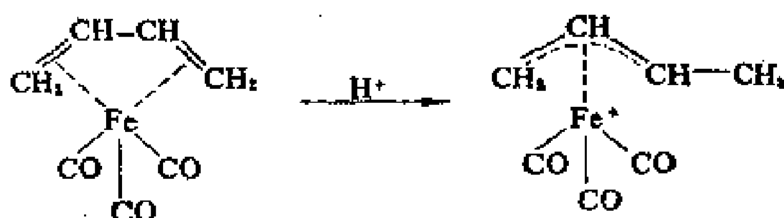


二茂铁的热力学稳定性大，使人联想到铁的其他 π 键合的金属化合物也能合成。已经证实三羰基环丁二烯络铁是这样一种引人特别注意的化合物。它是用顺式或反式 3、4-二氯环丁烯处理 $Fe_2(CO)_9$ 制成的黄色结晶：



象二茂铁一样，三羰基环丁二烯络铁的亲电子取代反应的化学涉及面也很广泛，例如，在傅列德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)酰化反应中，这化合物比苯更为活泼几乎与二茂铁活泼性一样。

由羰基铁和烯烃铁衍生的化合物是很多的。在 1930 年，以丁二烯对 $Fe(CO)_5$ 作用曾制得化合物 $C_4H_6Fe(CO)_3$，但是直到 1960 年才证实它是 π 络合物。最近发现这化合物质子化以后产生 π 烯丙基络合物：



它的碘化物是有机金属化学中另一广泛领域——π烯丙基络合物的合成原料。

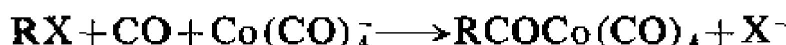
σ键合的铁有机金属化合物比它的π络合物少得多。烃基铁和芳基铁本身由于不稳定而不能存在，但已经发现许多除Fe—C σ键外还含有π键合配位体如CO、Ph_3P或π-C_5H_5的络合物，其中一个例子是(π-C_5H_5)Fe$(CO)_2CF_2CF_2H$，它是以四氟乙烯与二羰基一茂络铁的氢化物反应而制得。

钴的有机金属化学与铁的颇为相似。紫色的对空气敏感的二茂钴晶体能以$Co(CNS)_2$与C_5H_5Na在液氨中反应而制得。与二茂铁不同，它是顺磁性的($\mu=1.76\mu_B$)，并且很容易被氧化成抗磁性的$(C_5H_5)_2Co^+$盐。钴的烯烃、烯丙基和乙炔络合物也已经制得。在钴的σ键合的有机金属化合物中，羰基烃基络钴在有机化学合成方面很重要。最重要的反应是可逆的羰基化作用：

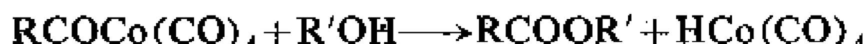


$$RCo(CO)_4+CO \rightleftharpoons RCOCo(CO)_4$$

这样形成的酰基物大约在320K与醇类反应得到酯；因而卤代烃按下列反应式能转化为酯：



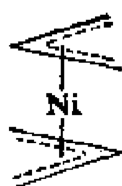
$$RX+CO+Co(CO)_4^- \longrightarrow RCOCo(CO)_4+X^-$$



$$RCOCo(CO)_4+R'OH \longrightarrow RCOOR'+HCo(CO)_4$$

虽然$Ni(CO)_4$和它的膦衍生物对烯烃的聚合反应的催化作用方面已经深入研究过，但是已经分离出来的镍的烯烃络合物却很少，也许在π键合的有机镍化合物中，最重要的一类是π烯丙基络合物。在乙醚中在263K以烯丙基镁溴化物作用于$NiBr_2$可制得双(π烯丙基)镍。它是黄色的，能引火的晶体。它的夹心结构

已被X射线分析进一步证实：



上述化合物对于丁二烯经环三聚作用成为环十二碳三烯-[1,5,9]时是一个活性催化剂。π环丁二烯和π环戊二烯的镍的化合物也已制出。绿宝石色的二茂镍（$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$）最好用下列方法制取：将$NiCl_2$的二甲亚砜溶液加到C_5H_5K的二甘醇二甲醚溶液中。

σ键合的有机镍化合物中，以芳基镁卤化物与$(R_3P)_2NiX_2$络合物（X=卤素，其结构为正方形）作用所制出的化合物已完全确定。它们是黄色的，抗磁性的化合物，其通式为$(R_3P)_2NiX(Ar)$和$(R_3P)_2NiAr_2$，它们都具有反式正方结构。

36.12. 络 合 物

对铁、钴及镍的某些络合物已经讨论过，但是和它们有关的化学涉及面很广泛，其他方面还有值得注意的问题。

36.12.1. 正二价态

36.12.1.1. 铁(II)

二价铁(d^6)的大部分络合物是八面体。然而由于铁(II)带的电荷较少，和等电子的钴(III)化合物相比，铁(II)的化合物中，抗磁性络合物自然要少得多。六配位的抗磁性络合物中有六氰络铁(II)酸根离子和三（邻二氮杂菲）络铁(II)离子。八面体的$[Fe(phen)_3]^{2+}$离子（图36.6）是血红色的。它被氧化成淡蓝色的$[Fe(phen)_3]^{3+}$而没有任何结构上的变化。这个体系的$E^0=1.14V$，因而这一化合物（也叫试亚铁灵(Ferroin)）在用铈(IV)离子氧化亚铁离子时可作为最好的氧化还原指示剂（E^0，$Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.77V$；E^0，$Ce^{4+}/Ce^{3+}=1.45V$）。

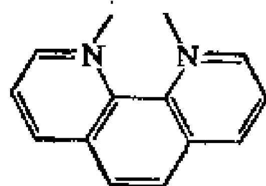


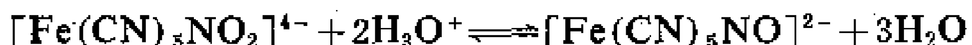
图 36.6. 八面体形$[Fe(phen)_3]^{2+}$离子中的(phen)基

五氰氧氮络铁酸盐(硝普盐) 是有趣的。含氰络合物中 CN^- 离子通常不容易被置换形成混合络合物，而在铁的六氰络合物中，仅仅一个 CN^- 能被 NH_3、H_2O、CO、NO_2(硝基) 或 NO(氧氮) 置换。将 $K_4Fe(CN)_6$ 和 KNO_2 的混合物酸化，先产生五氰一硝基络铁(II)酸根离子$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$:



$$Fe(CN)_6^{4-} + NO_2^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + CN^-$$

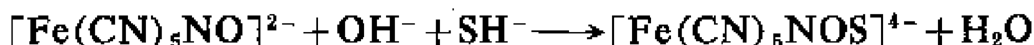
然后生成五氰氧氮络铁(II)酸根离子，即“硝普盐”离子:



$$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons [Fe(CN)_5NO]^{2-} + 3H_2O$$

红色的钠盐 $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ 有抗磁性，这是意想不到的，由于 NO 是奇数电子基团，如果按正常方式配位，它必定使这化合物具有顺磁性。然而如果把这基团看成按NO^+形式配位，那么不仅抗磁性是可以理解的，而且铁的电荷数就清楚了，它实际上是+2。

SH^- 离子在碱性溶液中能将硝普盐离子变成紫红色的 $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$:



$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + OH^- + SH^- \longrightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-} + H_2O$$

高自旋的八面体形铁(II) 络合物是常见的。淡绿色六水合铁(II)离子 $Fe(H_2O)_6^{2+}$存在于稀的水溶液中，它们的颜色是由于在红外区有一单吸收带，大约在 10000 cm^{-1}(120 $kJ\cdot mol^{-1}$)处有一个高峰，并且伸展到了可见光谱区。已制出少数四面体形铁(II)络合物，例如已经讨论过的 FeX_4^{2-} (X＝卤素) 阴离子和中性络合物如 $(Ph_3PO)_2FeX_2$。也有些是低自旋的正方棱锥形络合物如

$[FeClO_4(OAsMe_3)_4]^+$离子和少数正方形络合物如



$Fe(C_6Cl_5)_2(PPhEt_2)_2$。

36.12.1.2. 钴(II)

Co^{2+}离子是唯一常见的d^7离子。由它形成的络合物有几种类型，其中八面体形和四面体形最普通，但四方形的和五配位的也存在。就d^7离子来说配位场的稳定性对形成八面体的结构比对形成四面体结构应该只略微有利，而事实上在Co^{II}络合物中比在其它的过渡金属的络合物中，四面体对称更为常见。已经提到过钴(II)同卤素离子的四面体形络合物，还有钴(II)和单齿配位体的类卤离子如SCN^-组成的其它四面体形络合物。Co(II)和带有大烷基的β-二酮根等双齿配位体也发生四面体配位，但是带小烷基的β-二酮根如乙酰丙酮根就利于形成八面体排列。也可看到Co(II)和几种单电荷的双齿配位体的离子，如丁二酮肟根和二硫代乙酰丙酮根形成正方形的络合物。

含强场配位体的Co^{II}络合物非常容易氧化为Co^{III}络合物，虽然低自旋八面体形的钴(II)络合物，例如$Co(diars)_3^{2+}$，具有的磁矩很接近于纯自旋的值，但对于高自旋的络合物，由于轨道运动的贡献(3.4.4.4.)大而具有大的磁矩，其值由4.7到5.2μ_B。正方形络合物全都是低自旋的，其磁矩在2.2到2.7μ_B之间。

36.12.1.3. 镍(II)

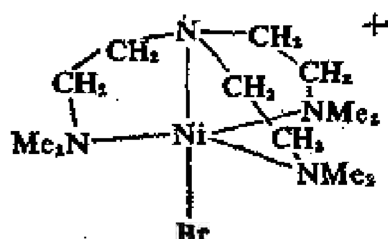
正二价的镍可形成八面体、三角双锥体、正方棱锥体、四面体和正方形等五种结构类型的络合物。在八面体形$Ni(H_2O)_6^{2+}$离子中的水，可被氨或胺类取代而得到如$Ni(NH_3)_6^{2+}$和$Nien_3^{2+}$一类的离子。它们的磁矩在2.9到3.4μ_B的范围内，这表明有两个未成对的电子和轨道对顺磁性的贡献是可变的，而且有时很大。吸收光谱在可见光和近紫外光区内有四个谱带，其ϵ_{max}小于1.0 $m^2 \cdot mol^{-2}$。

水合镍盐呈苹果绿色，但具有含氮配位体的八面体形络合物则常显蓝色或紫色，因在较强的配位场中峰值向紫外光区位移。

$Ni(H_2O)_6^{2+}$		$Ni(NH_3)_6^{2+}$	
波数/cm^{-1}	$\epsilon/m^2\cdot mol^{-1}$	波数/cm^{-1}	$\epsilon/m^2\cdot mol^{-1}$
8500	0.20	10750	0.40
13500	0.18	15150	0.50
15400	0.15	17500	0.48
25300	0.52	28200	0.63

应当注意，有几个吸收峰时，向较短的波长的一般位移，并不一定意味着颜色移向红色，如在简单的 d^1 情形(6.2.1.1.)中那样。在上述例子中，氨络物呈深蓝色，因为主要的吸收峰在紫外光区，而水合物则呈绿色，因其强吸收在紫光区。

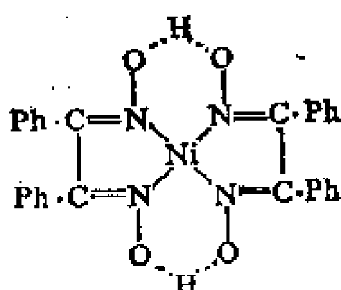
五配位镍(II)这一类重要的络合物可以利用 $NiN[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3Br^+$ 离子为例来说明：



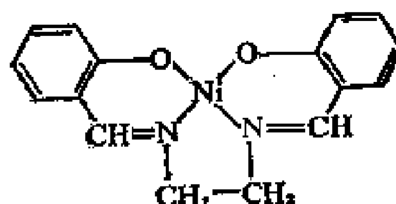
在产生这种对称性的其它四齿"三脚架"配位体中有 $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ 和 $P(o\text{-}C_6H_4SMe)_3$。然而只含有单齿配位体的 $Ni(CN)_5^{3-}$ 离子也是以三角双锥体的形式存在的。

有几个顺磁性的镍(II)络合物，根据它们的化学组成曾一度认为是四面体形的，现已发现它们是缔合的并且是八面形的(28.3.8)。然而真正的四面体络合物在不断地发现，如 $NiI_2(PPh_3)_2$、$NiI_2(Py)_2$ 和 Ni(II)的异丙基水杨醛胺，以及仲丁基水杨醛胺的螯合物。它们通常是蓝色的化合物。在光谱的红光部分(～15000 cm^{-1})，它们的吸收是非常强的(ϵ～16 $m^2\cdot mol^{-1}$)。

典型的正方平面形镍(II)络合物是不带电荷的络合物:



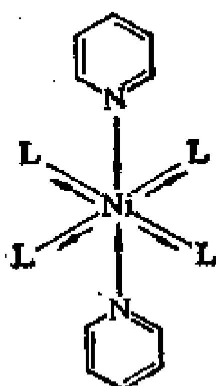
双(二苯基乙二肟)络镍(II)



水杨醛缩乙二胺络镍(II)

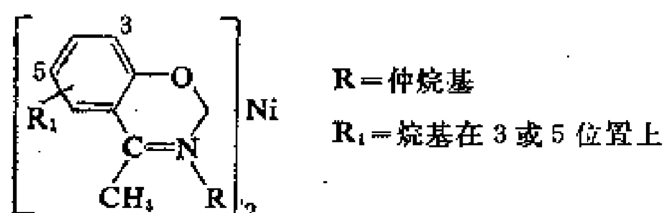
这些化合物通常呈淡红色，在可见光区至多有三条吸收带，最强的一条约在 $22000cm^{-1}$ 处(ϵ～15 到 $35m^2 \cdot mol^{-1}$)。

许多正方平面形 Ni^{II} 络合物在固态时是抗磁性的，而在溶液中则是顺磁性的。双(*N*-甲基水杨醛亚胺)络镍(II)显示弱的吸收带，这表明有些镍原子甚至在抗磁性的固体中也处在三重简并的基态中。当上述固体溶解在三氯甲烷中时，这些谱带就成为较强的了，而化合物也成了顺磁性的($\mu = 2.3\mu_B$)。溶剂使配位场减弱，产生了非偶合电子。在吡啶中，同样这一化合物具有顺磁性八面体形 Ni^{II}络合物的那种吸收光谱特征，磁矩为 $3.1\mu_B$。吡啶分子可以进到第五和第六个配位位置上，于是，使 d_{z^2}轨道能量升高和使 *xy* 平面上的配位体受到排斥。



平面的镍(II) 络合物转变成四方形的或八面体形的另一种方式是通过在溶液中或晶体中的缔合作用。

已有证据说明，在溶液和熔融态中，于抗磁性平面形的和顺磁性四面体形的同分异构物之间存在着平衡。这种现象已被很多双(N-仲烷基水杨醛胺)络镍(II)络合物所证明：



在这些固体中有些是抗磁性的，有些是顺磁性的($\mu \sim 3.3\mu_B$)。当被溶解在甲苯中时，原为抗磁性的固体就变成了顺磁性的，而顺磁性的固体则磁性减弱。

在构型上的同分异构体之间存在的平衡关系是：



四面体形(顺磁的)$\rightleftharpoons$平面形(抗磁的)

已从吸收光谱中得到了证明。

36.12.2. 正三价态

36.12.2.1. 铁(III)

大多数铁(III)的络合物是八面体形，但也有四面体形阴离子如$FeCl_4^-$以及五角双锥体形的$[Fe(edta)H_2O]^-$离子。在八面体的络合物中，那些以草酸根，磷酸根和β-二酮根等配位体的氧原子进行配位的，比起那些由氮给予体所形成的远为常见。把氨加到铁(III)盐中，甚至有氯化铵存在时，仅能生成水合氧化铁(III)的沉淀。但是联吡啶和邻二氮杂菲能产生足够强的配位场使电子自旋配对，并与铁(III)形成稳定的络合物。在铁(III)与卤素和类卤素的络合物中有FeF_6^-、$Fe(CN)_6^{3-}$、$Fe(CNS)_6^{3-}$。含有五个同一类型的配位体和另一其他配位体的阴离子是相当普遍的，例如

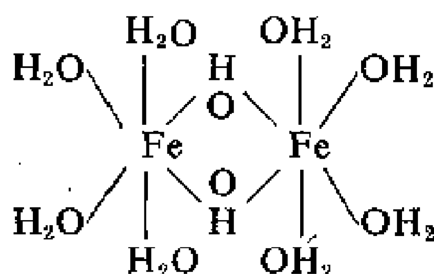


$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} \text{ 和 } [FeF_5(H_2O)]^{2-}$$

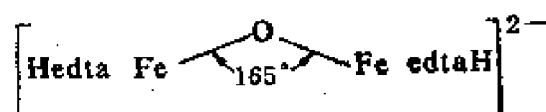
本来可以预料，铁(III)(d^5)化合物与等电子Mn^{II}的吸收光谱非常类似，但是实际上由于属近紫外区的强的电荷转移峰扩展进

入了可见光谱区，而将弱的 d—d 跃迁掩盖掉。

双核氧桥铁(III)化合物是有趣的。它们有两种类型，一种是双氢氧桥络合物，例如 $[Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$ 离子，它存在于 pH 范围为 2—3 的 Fe^{3+} 的水溶液中：

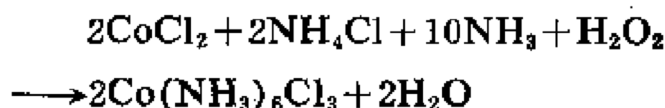


另一种单氧桥络合物，例如$[Fe(Hedta)]_2O^{2-}$ 离子，其中两个铁原子与单个桥联氧原子相连：



36.12.2.2. 钴(III)

含有氮给予体的钴(III)络合物范围很广，大多数过渡金属络合物的前期研究工作是属于钴氨络合物方面的。虽然由钴(II)盐氧化成钴(III)盐是极端困难的(E^0, $Co^{3+}/Co^{2+} = +1.84V$)，但是在氰化物或氨存在时，H_2O_2 甚至连空气都会将 Co^{II} 氧化成 Co^{III} ($E^0 Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-} = -0.83V$)。氯化六氨络钴(III)$[Co(CH_3)_6Cl_3]$可用 $CoCl_2$、NH_3 和 NH_4Cl 的溶液，并以活性炭为催化剂进行氧化制得。



$$2CoCl_2 + 2NH_4Cl + 10NH_3 + H_2O_2$$
$$\longrightarrow 2Co(NH_3)_6Cl_3 + 2H_2O$$

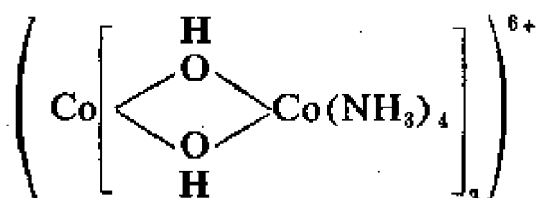
这种化合物中含有 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 离子。然而，若不加活性炭，将 $Co(NO_3)_2$、NH_4NO_3 和 NH_3 用 H_2O_2 氧化时，便生成一硝酸根五氨络钴(III)硝酸盐$[CoNO_3(NH_3)_5](NO_3)_2$。其它系列的 Co(III) 络合物可以用适当的方法获得。

化合物$K_6Co_2(CN)_{10}$在弱酸中容易被氧化成非常稳定的$K_3Co(CN)_6$。所谓亚硝酸根络高钴酸盐也是Co^{III}的络合物。把含水KNO_2加到含有醋酸的Co^{2+}溶液中，便生成黄色的六硝基络钴(III)酸钾$K_3[Co(NO_2)_6]$沉淀。



$$Co^{2+}+7NO_2^-+2H^+\longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}+NO+H_2O$$

当紫色的盐，硫酸一氯一水四氨络钴(III)$[Co(NH_3)_4H_2OCl]SO_4$用冷碱处理时，就产生非对称性的离子



这个离子的氯化物是第一个被拆分出（维尔纳 1914）的纯无机（无碳）异构体。

另一类型的多核钴络合物是利用空气氧化$Co(NO_3)_2$的氨溶液产生的。产物是μ-过氧双[五氨络钴(III)]离子$[(NH_3)_5Co—O—O—Co(NH_3)_5]^{4+}$。将它进一步氧化便生成正五价离子$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$。根据电子自旋共振谱证明，这离子含有氧化数相同的钴原子，不是象以前想像的含有Co^{III}和Co^{IV}。X射线的研究表明，O—O轴是垂直于Co—Co轴的。

除CoF_6^{3-}之外，所有的钴(III)络合物都具有单一的基态，而且都是抗磁性的。在八面体场内d^6离子只具有单一态的能级图，其形状如图36.7.中所示。

在可见光区，通常有两个吸收带。对于对称的络合物，CoX_6当以波数标度作图时，每条谱带在峰周围几乎是完全对称的。但对于不大对称的络合物如CoX_4Y_2，${}^1T_{1g}$态有相当大的分裂，并且反式的分裂比顺式的大些。对于反式，在低能量跃迁（${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$）时，吸收峰分裂成两个，对于顺式，其吸收峰有“肩”，这一点和对称

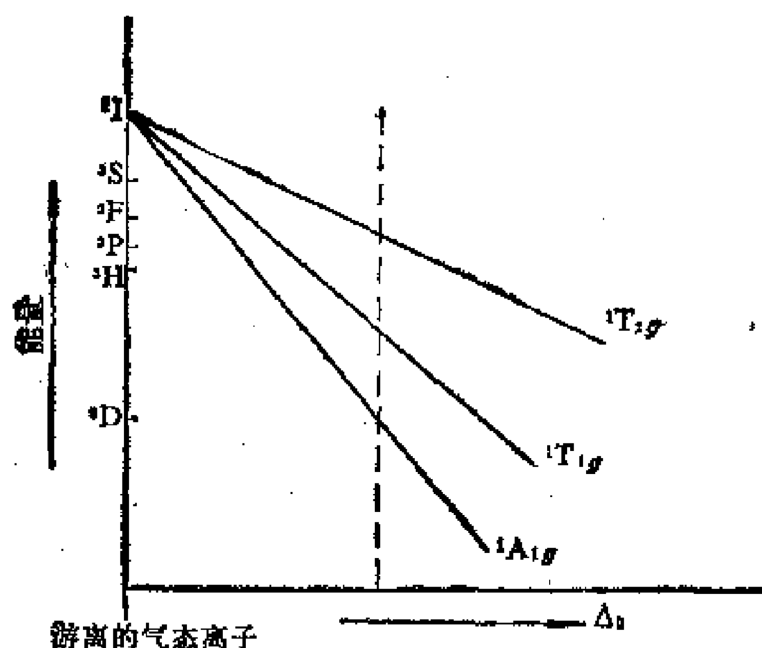


图 36.7. d^6 离子在八面体场内的能级图(只是单一态)

性的 CoX_6 的峰不相同。此外，因为顺式八面体的同分异构体没有对称中心，所以吸收谱带的强度较大。关于 CoX_4Y_2 型的顺式和反式的同分异构体的典型吸收曲线如图 36.8. 中所示。

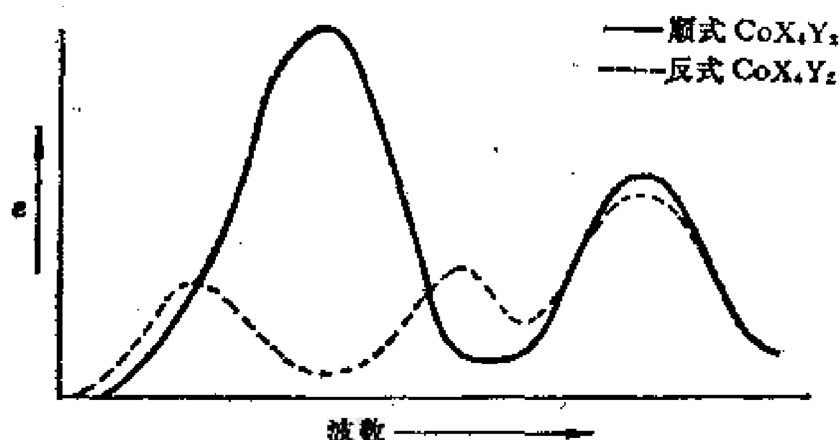


图 36.8. 顺式和反式 CoX_4Y_2 同分异构体的典型吸收曲线

36.12.2.3. 镍(III)

对于镍，+3 是一种不常见的氧化态，只发现了少数镍(III)的络合物。卤化镍(II)的三甲基膦络合物$NiX_2(PMe_3)_2$甚至能被

大气中的氧氧化成镍 (III) 络合物。如将适量的卤化氧氮作为氧化剂，则生成的化合物为 $NiX_3(PMe_3)_2$，在溶液中它们都是以单分子存在的。

36.12.3. 高氧化态

用 $o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2$ (diarsine) 处理 $FeCl_3$ 乙醇溶液即生成亮红的沉淀 $[Fe^{III}Cl_2(diarsine)_2]FeCl_4$，将它与浓 HNO_3 在硝基苯中加热时，则生成化合物 $[Fe^{IV}Cl_2(diarsine)_2](FeCl_4)_2$。它的磁矩为 2.98 μ_B。这和属四方晶系的畸变八面体场中，t_{2g} 轨道上存在着两个不成对电子情况相符。Fe^{IV}、Co^{IV} 和 Ni^{IV} 的其它化合物主要是已经讨论过的含氟阴离子，然而有些抗磁性的含 Ni^{IV} 的杂多阴离子如 $[NiMo_9O_{32}]^{6-}$ 和 $[NiNb_{12}O_{38}]^{12-}$ 中的镍在形式上即具有上述氧化态。

Co 和 Ni 没有 +6 价，而 Fe 也只有高铁酸盐如 $BaFeO_4$ 为 +6 价。后者已在前面讨论过了。

进修读物

M. Rosenblum, The chemistry of the iron group metallocenes, Wiley, New York, 1965.

T. W. Thomas and A. E. Underhill, Metal — metal interactions in transition-metal complexes containing infinite chains of metal atoms, Chem. Soc. Rev., 1 (1972) 99.

J. M. Pratt and R. G. Thorpe, *Cis* and *trans* effects in cobalt (III) complexes, Adv. Inorg. and Radiochem., 12 (1969) 375.

R. S. Young (Ed.), Cobalt. Its chemistry, metallurgy and uses, Reinhold, New York, 1960.

R. W. Thomas, Revolution in iron and steel making, Ed. Chem., 2 (1965) 167.

U. R. Evans, The mechanism of rusting, Q. Rev., 21 (1967) 29.

E. K. Barefield, D. H. Busch and S. M. Nelson, Iron, cobalt and

nickel complexes having anomalous magnetic moments, Q. Rev., 22 (1968) 457.

D. Nicholls, The chemistry of iron, cobalt and nickel, Pergamon, Oxford, 1975.

P. Hambright, The co-ordination chemistry of metalloporphyrins, Co-ord. Chem. Rev., 6 (1971) 247.

D. G. Brown, The chemistry of vitamin B_{12} and related inorganic model systems, Prog. Inorg. Chem., 18 (1973) 177.

第三十七章 铂系金属

37.1. 引 言

第 VIII 族的第二个三元素组，钌、铑、钯和第三个三元素组，锇、铱、铂的物理性质和化学性质非常相似，总称铂系金属。这两个三元素组中同一纵列的元素要比它们与铁、钴、镍之间更为相似，但仍可见到一些相互关系。例如，铁、钌、锇形成单分子羰基络合物 $M(CO)_5$、MO_4^{2-} 离子和非常稳定的络离子 $M(CN)_6^{4-}$、$M(phen)_3^{2+}$ 和 $M(bipy)_3^{2+}$。Co、Rh、Ir 都形成二聚羰基络合物 $M_2(CO)_8$ 和 $M(CN)_6^{3-}$ 以及 $M(C_2O_4)_3^{3-}$ 离子。Ni、Pd 和 Pt 不但与肟生成中性络合物(最有名的是丁二酮肟)，而且都具有很稳定的 $M(CN)_4^{2-}$ 离子。

在铂系元素中，金属原子的半径相差无几(表37.1)，所以这些元素的物理性质非常相似是不足为奇的。铂系元素的第一电离能比在它们前面的 d 区元素大得并不多，但是，它们的电极电位却是

表 37.1 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 原子的性质

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Z	44	45	46	76	77	78
电子构型	[Kr] $4d^75s^1$	[Kr] $4d^85s^1$	[Kr] $4d^{10}$	[Xe] $4f^{14}5d^66s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^76s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^96s^1$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	720	720	804	840	840	870
原子半径/pm	134	134	137	135	136	138
$r_{M^{2+}}/pm$		86	80			80
$r_{M^{3+}}/pm$	69	69				
$r_{M^{4+}}/pm$	65			67	66	

很高的正值，它们的升华能很高无疑是一个主要因素。

37.2. 水溶液中氧化态的稳定性

图 37.1 给出的金属为基准的直到 +4 氧化态的自由能，图中值得注意的特点是：Ru、Os 两元素中 +3 价态的相对稳定性；Rh 和 Ir 中 +3 价态有歧化反应的趋势（参照它们的同类元素）而 Pt 和 Pd 都没有 +3 价态（参照 Ni）。Ru 和 Os 的较高氧化态能存在于溶液中，例如 RuO_4^- 和 $OsO_4(OH)_2^{2-}$。但在 pH 值较低时，它们是不稳定的，它们的氧化还原电位还没有确定。

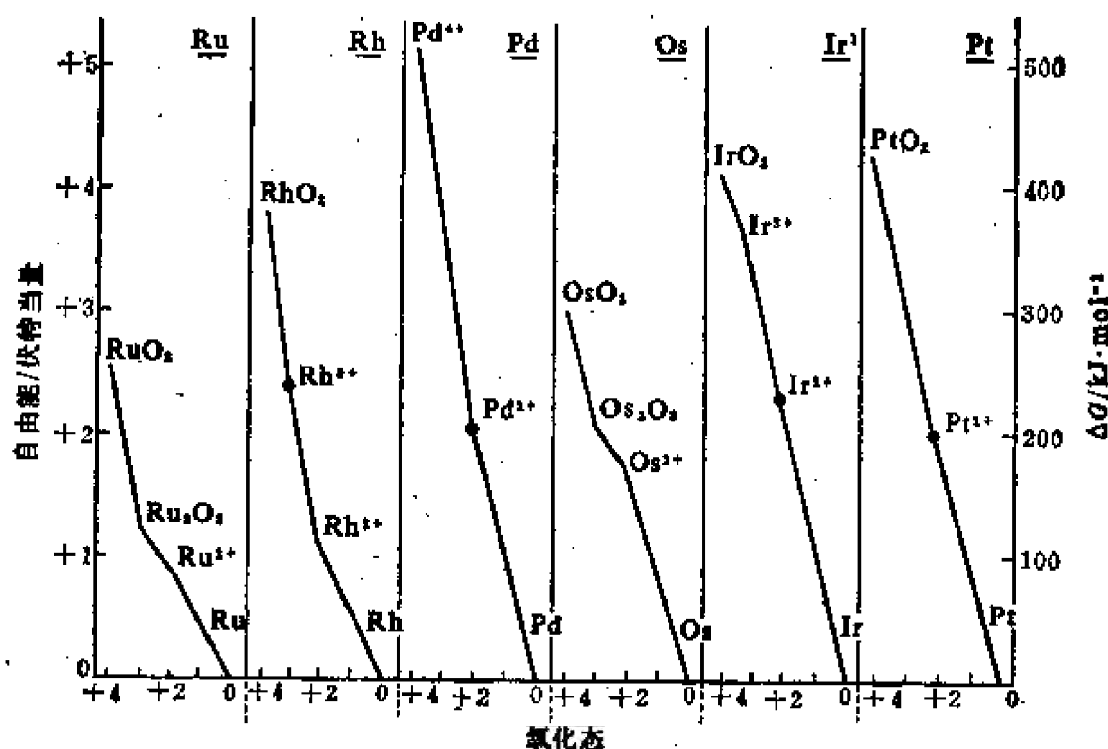


图 37.1. 在 pH=0 的水溶液中以金属为基准的铂系金属各氧化态的自由能

37.3. 金属的制备和性质

这六种元素的总含量约为岩石圈的 $2\times10^{-6}\%$，常能找到天然存在的。锇铱矿 (Osmiridium) 是 Os 和 Ir 的一种天然合金。重

要的矿物有砷铂矿($PtAs_2$)、硫铂矿(PtS)和硫镍钯铂矿[(Pt、Pd、Ni)S]。在加拿大萨德贝里(Sudbury)地方的硫化镍铜矿除镍外，约含有百万分之二的铂系金属。铂系金属可从电精炼Ni和Cu的不溶沉渣中以及用羰基法除去$Ni(CO)_4$之后的不挥发的残渣中随铜和金一起分离出来。萨德贝里矿的分离(图37.2.)是先用加热的王水萃取，在王水中只有铂、钯和金溶解；其它各种金属就如图37.2.中所表示的那样被回收。

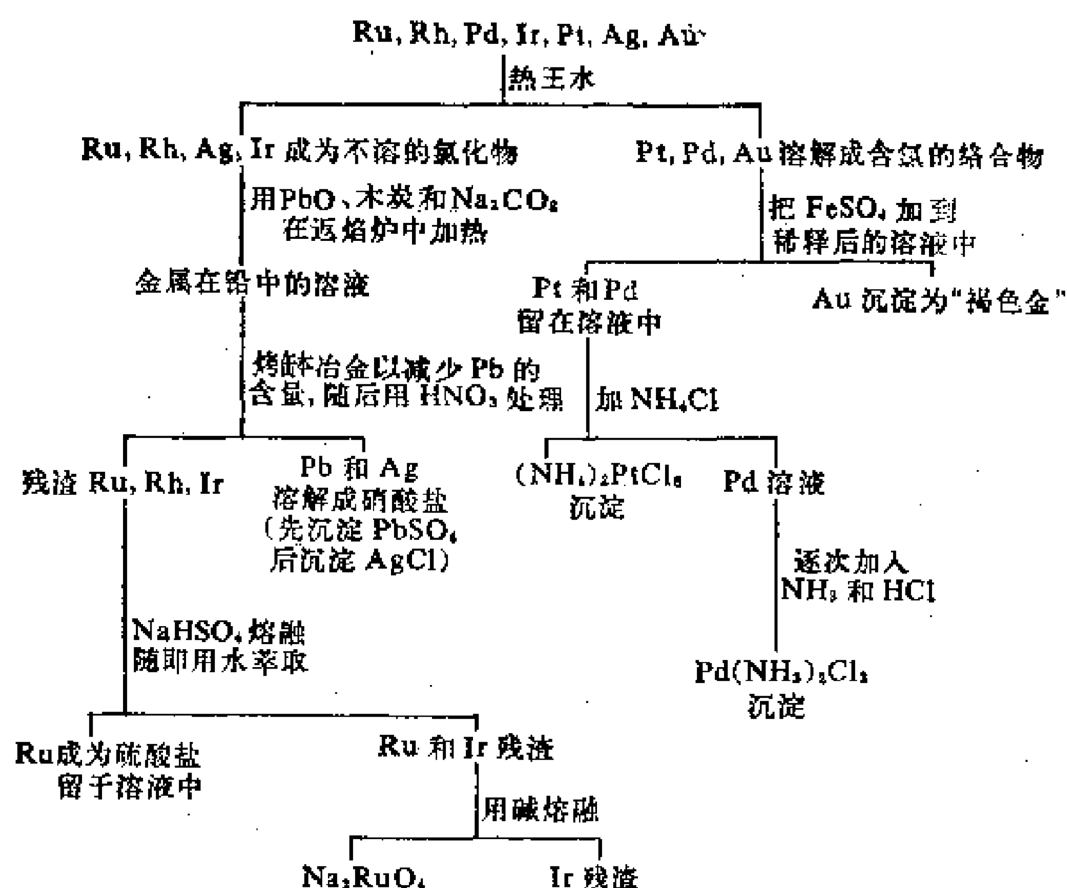


图 37.2. 铂系元素的分离

全世界铂系金属的产量每年超过100吨。

铂系金属的密度可划分成两组，第三个三元素组中的金属的密度在所有元素中是最高的。Ru和Os具有h.c.p.结构，其余为c.c.p.结构。熔点、硬度和机械强度在每周期中逐渐减小。这

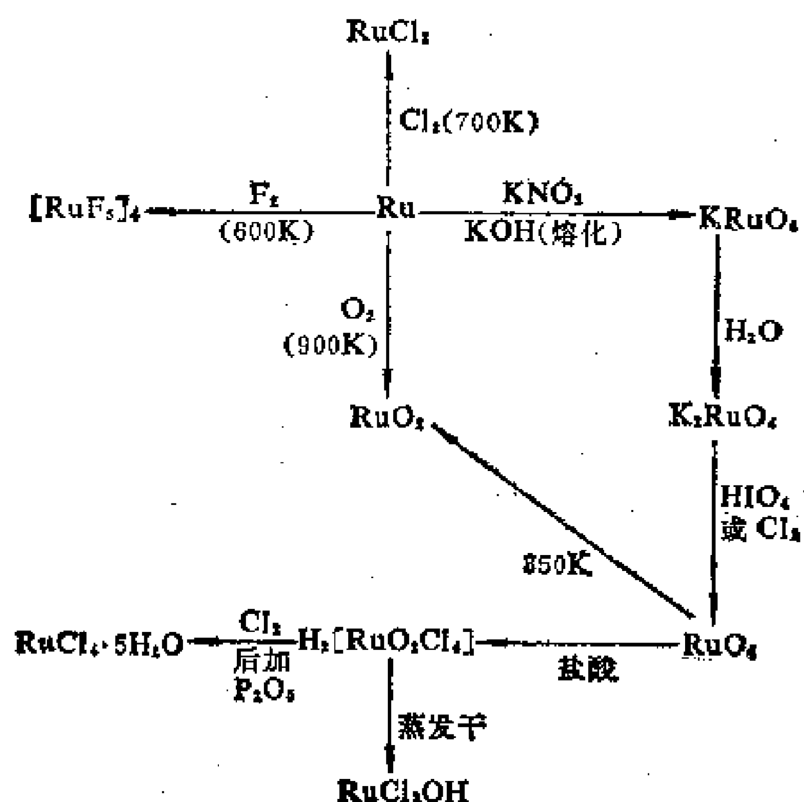


图 37.3. 钌的一些反应和制备

些差别是由于固态中原子之间可以形成化学键的电子数目逐渐减少而引起的，因在原子中已成对的 d 轨道电子是不能参与金属键合的。

表 37.2 铂系金属的物理性质

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$m.p./K$	2720	2240	1830	2970	2730	2040
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45

在催化作用中这几种金属是很有用的。在 (a) 烯烃和炔烃的氢化作用，(b)NH_3 氧化成 HNO_3，(c)碳氢化合物的重整和(d)燃料电池内碳氢化合物的氧化作用中，铂常被用来作为表面催化剂。在氧化铝上分散得很细的钌，对于催化苯的氢化作用特别有效。有些铱的金属间化合物，值得注意的如 Ti_3Ir、$ZrIr_2$ 和 Nb_3Ir 都是超

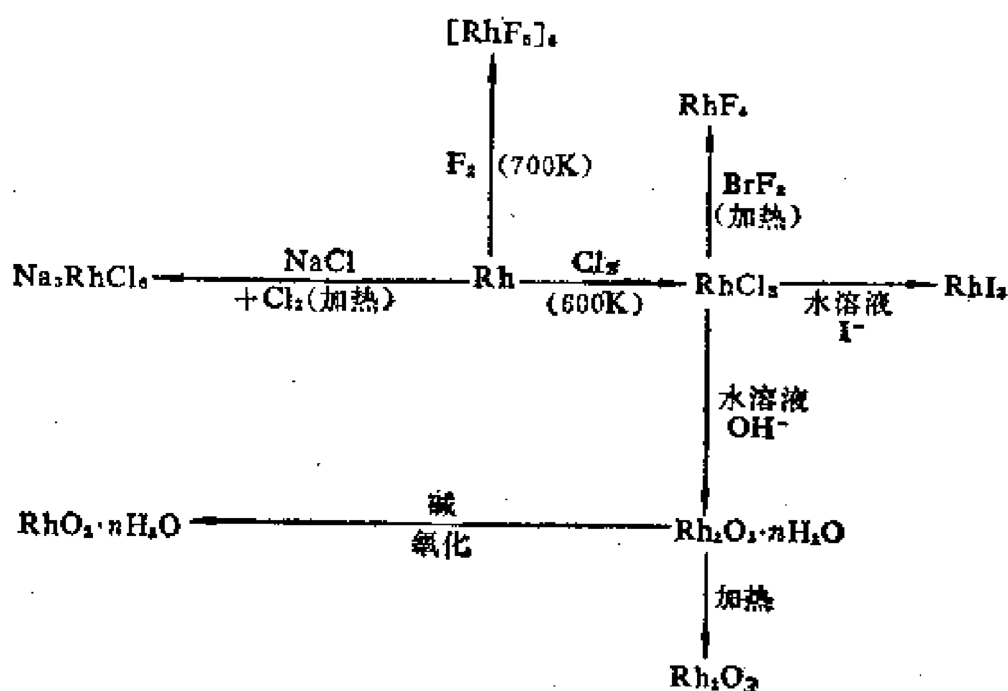


图 37.4. 铑的一些反应和制备

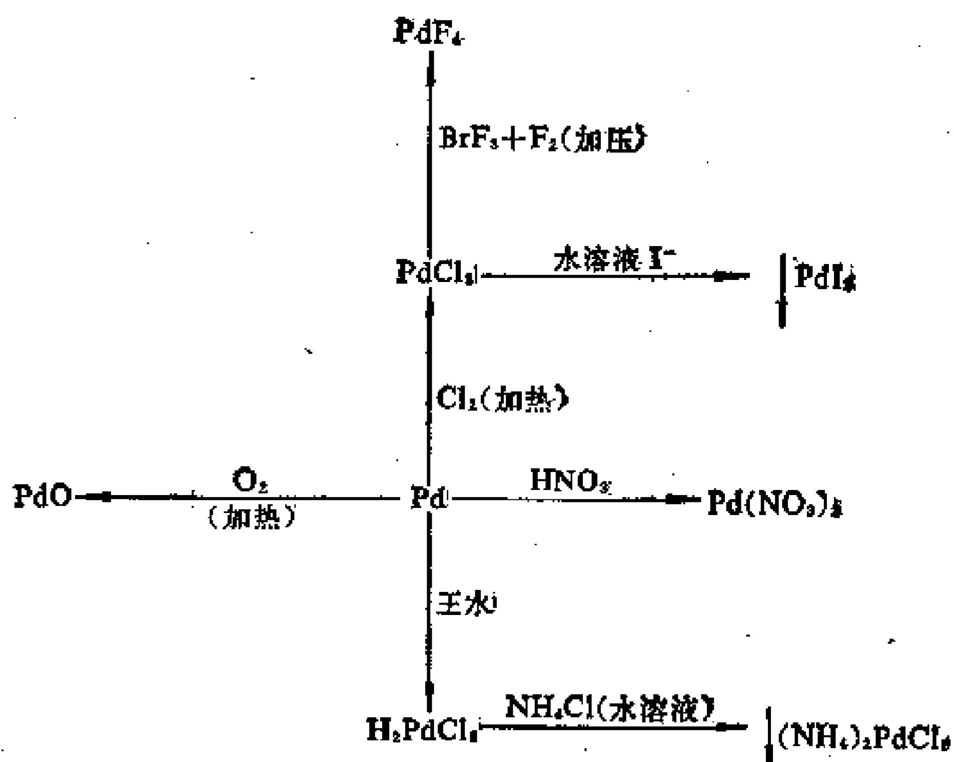


图 37.5. 钯的一些反应和制备

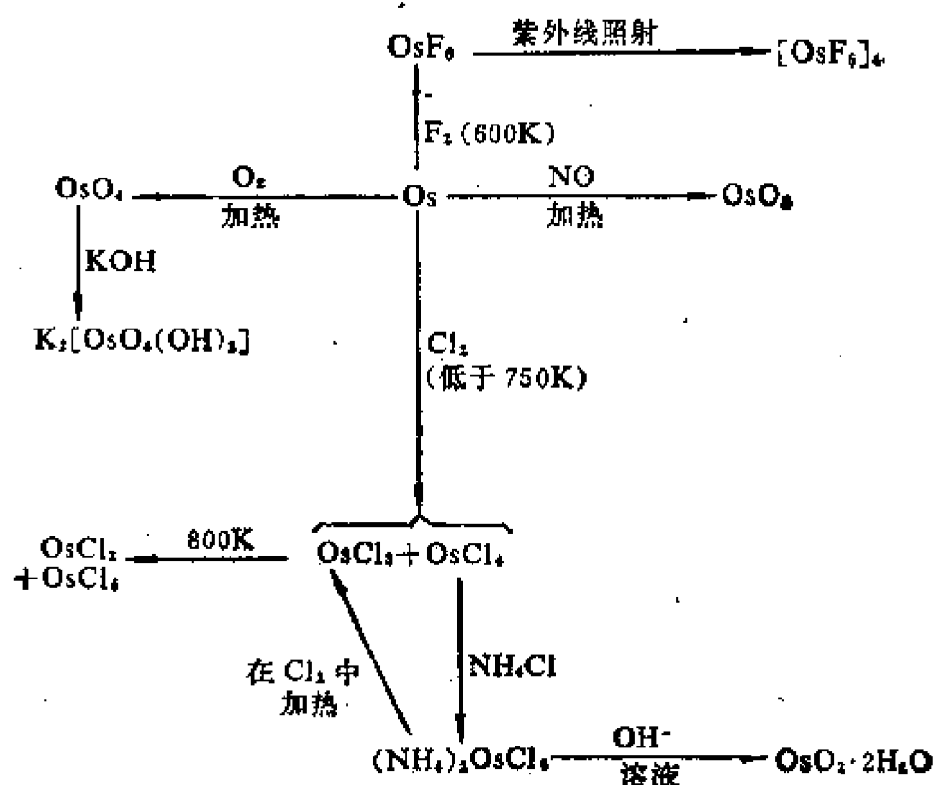


图 37.6. 锇的一些反应和制备

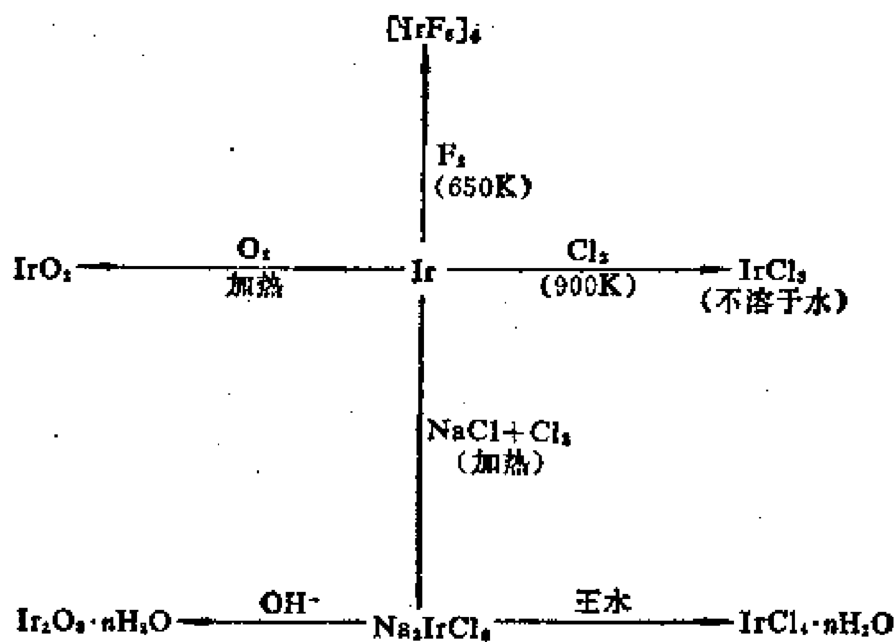


图 37.7. 铱的一些反应和制备

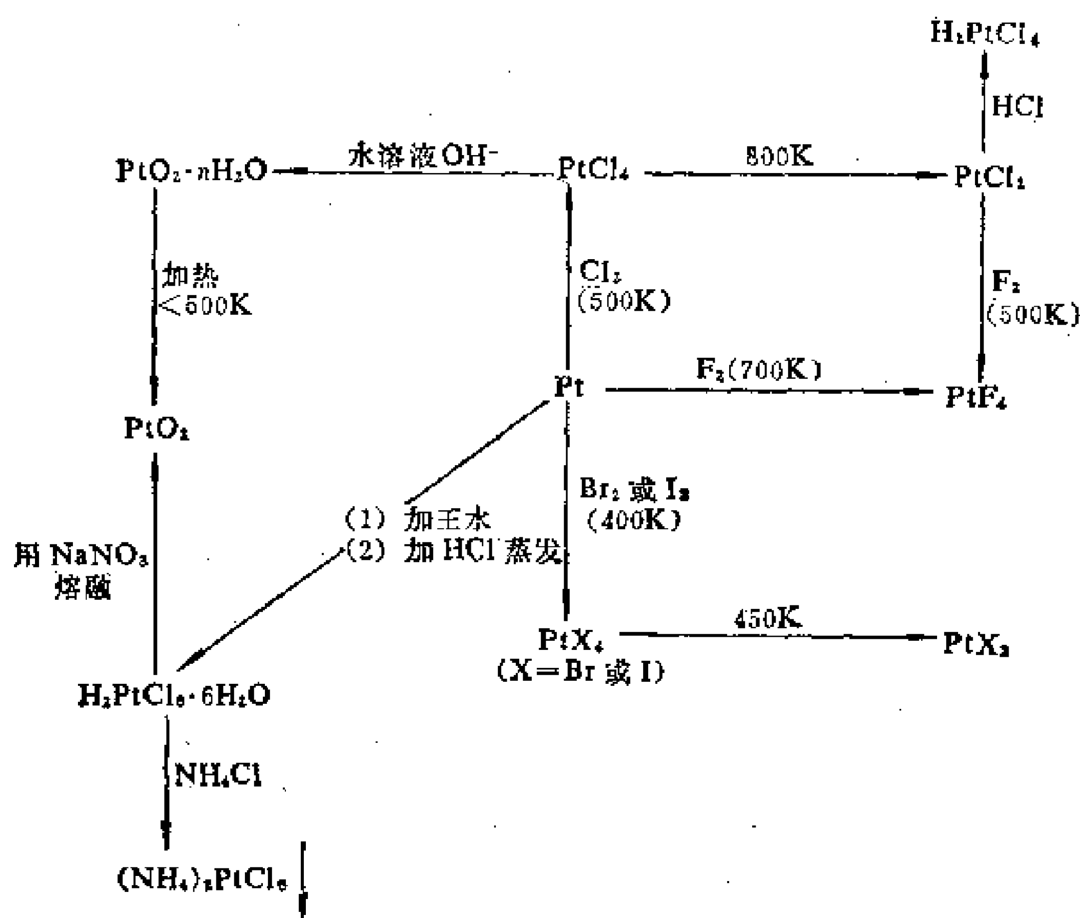


图 37.8. 铂的一些反应和制备

导体。许多铂系金属是抗腐蚀的。铂用来作电极和坩埚，并广泛地用作人造丝的喷丝头，铑则用来作为探照灯反射镜的护面材料。钯用来提纯氢，因为氢可快速而有选择地通过加热的钯进行扩散。

相对地说，它们都是惰性的金属。只有钯在HNO_3中溶解，而Pt、Os和Pd仅溶于王水。铂与氧不发生化学反应。这些金属的一些反应在上述各图中已有说明。只有氧化物、硫化物、硒化物、碲化物、磷化物、少数硫酸盐和一些卤化物是一些非络合的化合物。

37.4. 氧 化 态

负的氧化态例子只知道几个：铑形成羰基阴离子$Rh(CO)_4^-$，

关于 $Ru(CO)_4^{2-}$ 离子的存在已有一些证据。至于铱则已制备出四面体离子 $[Ir(CO)_3PPh_3]^-$。

在氧化物 RuO_4 和 OsO_4 中钌和锇显出最高的氧化态 +8。但在铑和铱中最大电荷数只有 +6。的确，在周期表中，前面各过渡元素的电荷数的一般分布形式到此处发生了变化，在这以后，各元素氧化态的多样性都趋于减小，显示出 Ni、Pd 和 Pt 之间比前两纵列各元素间更为相似。

电荷数 +1 和 +5 是不常见的。除了钯以外所有元素都能形成六氟化合物，而在钯中已知的最高的氧化态是 +4。

37.5. 卤 化 物

除钯外，所有铂系金属的六氟化物都是已知的。它们是挥发性的化学性质活泼的物质，通常都把它们保存在镍或莫乃尔合金(Monel metal)容器内，因为它们会侵蚀玻璃，有的甚至在室温也能对玻璃进行侵蚀。这些化合物通常是由元素直接作用合成，后用冷凝管迅速冷凝而得。这样制得的暗红色 PtF_6 有特别强的氧化能力。已发现它的蒸气能把 O_2 氧化成 O_2^+，因而促进了制备出第一个含氙阳离子($XePtF_6$)化合物的工作。六氟化物是一个八面体的分子。

形成六氟化物的五种金属同时也可形成四聚化合物 $(MF_5)_4$，在这些化合物中八面体配位的金属原子是由 M—F—M 桥连接的，这类似于相应的 Nb、Ta 和 Mo 的化合物。通常它们是用直接的氟化作用获得的，但所用温度比制备六氟化物时高些。

这六种金属都能形成四卤化物。砖红色的 PdF_4 是将过去称为 PdF_3 但现在已知为 $Pd^{II}(Pd^{IV}F_6)$ 的化合物进行氟化制成的。$Pd^{II}(Pd^{IV}F_6)$是用 BrF_3 处理 $PdBr_2$，并将所形成的加合物 $Pd_2F_6\cdot 2BrF_3$ 加热到 450 K 而制得的。RhF_4 和 PtF_4 也可由 BrF_3 的加

表 37.3　Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的各氧化态的典型化合物及离子

氧化数	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
−1		$Rh(CO)_4^-$			$[Ir(CO)_3PPh_3]^-$	
0	$Ru(CO)_5$	$Rh_2(CO)_8$	$Pd(NCR)_2$	$Os(CO)_5$	$Ir_4(CO)_{12}$	$Pt(PR_3)_4$
+1		$[RhCl(CO)_2]_2$		$Os(NH_3)_6Br$	$IrClCO(PEt_3)_2$	
+2	$Ru(NH_3)_6^{2+}$	$RhCl(dipy)_2^+$	PdO	$Os(CN)_6^{4-}$	$Ir(NH_3)_4Cl_2$	PtS
+3	$RuCl(NH_3)_5^{2+}$	$RhCl_6^{3-}$		$OsCl_6^{3-}$	$IrCl_6^{3-}$	
+4	$RuCl_6^{2-}$	RhF_6^{2-}	$PdCl_6^{2-}$	$OsCl_6^{2-}$	IrO_2	$PtCl_6^{2-}$
+5	RuF_5			OsF_6^-	IrF_6^-	PtF_6^-
+6	RuF_6	RhF_6		OsF_6	IrF_6	PtF_6
+7	RuO_4^-			OsF_7		
+8	RuO_4			OsO_4		

合物来制得：



$$RhCl_3 \xrightarrow{BrF_3} RhF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{加热} RhF_4$$



$$Pt \xrightarrow{BrF_3} PtF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{加热} RhF_4$$

红褐色的 $PtCl_4$ 是把 Pt 溶于王水中得到的化合物 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 加热到 570 K 时制得的。其它两种铂的四卤化物为深褐色的化合物，是用元素直接合成的。

三氟化物中，RuF_3 最好的制备方法是在 520 K 用碘将 RuF_5 还原：



$$5RuF_5 + I_2 \longrightarrow 5RuF_3 + 2IF_5$$

而 IrF_3 则用 Ir 将 IrF_6 还原而制得。在表 37.4 中所列出的大多数其它三卤化物是由元素直接合成的，或者从溶液中以沉淀析出：



$$RhCl_3 + 3I^- \longrightarrow RhI_3 + 3Cl^-$$

暗红色的 $PdCl_2$ 和 $PdBr_2$ 是在红热时由元素制成的，但 PdF_2 最好是将 $Pd^{II}[Pd^{IV}Cl_6]$ 和 SeF_4 进行回流来制取：



$$Pd_2Cl_6 + SeF_4 \longrightarrow 2PdF_2 + SeCl_6$$

暗红色的 $PtCl_2$ 可以由 $PtCl_4$ 的热分解而制得，但制二溴化物和

表 37.4 铂系金属的卤化物

氧化态	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
+2	$RuBr_2$		PdF_2, $PdCl_2$ $PdBr_2$, PdI_2	OsI_2		$PtCl_2$ $PtBr_2$, PtI_2
+3	RuF_3, $RuCl_3$ $RuBr_3$, RuI_3	RhF_3, $RhCl_3$ $RhBr_3$, RhI_3		$OsCl_3$ $OsBr_3$, OsI_3	IrF_3, $IrCl_3$ $IrBr_3$, IrI_3	
+4	RuF_4	RhF_4	PdF_4	OsF_4, $OsCl_4$ $OsBr_4$		PtF_4, $PtCl_4$ $PtBr_4$, PtI_4
+5	$(RuF_5)_4$	$(RhF_5)_4$		$(OsF_5)_4$	$(IrF_5)_4$	$(PtF_5)_4$
+6	RuF_6	RhF_6		OsF_6	IrF_6	PtF_6

表 37.5 铂系金属的主要含氟和含氯阴离子

电荷数	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
+2			$PdCl_4^{2-}$			$PtCl_4^{2-}$
+3	RuF_6^{3-} $RuCl_6^{3-}$	RhF_6^{3-} $RhCl_6^{3-}$		$OsCl_6^{3-}$	IrF_6^{3-} $IrCl_6^{3-}$	
+4	RuF_6^{2-} $RuCl_6^{2-}$	RhF_6^{2-} $RhCl_6^{2-}$	PdF_6^{2-} $PdCl_6^{2-}$	OsF_6^{2-} $OsCl_6^{2-}$	IrF_6^{2-} $IrCl_6^{2-}$	PtF_6^{2-} $PtCl_6^{2-}$
+5	RuF_6^-	RhF_6^-		OsF_6^-	IrF_6^-	PtF_6^-

二碘化物采用这样的方法就困难些。

37.6. 卤素络合物

在表 37.5 中列出了主要的含氟和含氯的阴离子。

含氯的络合物有时可以将碱金属的氯化物在氯的气流中加热而制得：



$$2Rh+6NaCl+3Cl_2 \longrightarrow 2Na_3RhCl_6$$

另一种常用的制备方法是将 NH_4Cl 或 KCl 加热到含氯络酸中去，它们的铵盐或钾盐照例是难溶的：



$$H_2PtCl_6+2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PtCl_6+2HCl$$



$$H_2OsCl_6+2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2OsCl_6+2HCl$$

所得铵盐常用于提纯工艺，因为将它加热时就得到金属。把 KCl 加到 Na_3RhCl_6 溶液中便沉淀出配位数为 5 的 K_2RhCl_5。

钌 (III) 存在于结构不明的离子 $RuCl_4^-$、$RuCl_5^{2-}$ 和 $RuCl_7^{4-}$ 中，也存在于 $RuCl_6^{3-}$ 中。

铂能抗浓盐酸腐蚀，但在 KCl 或 RbCl 存在时则不行，因为所形成的不溶的氯铂酸盐会破坏正常情况下有利于金属的平衡。同样，有 KCl 时，气态的 HCl 与 Pt 起反应，首先形成 K_2PtCl_4，但冷却后随即歧化成 Pt 和 K_2PtCl_6。

在所有含氯络合物中，只有氯络铂(II 和 III)酸盐在 pH＝7 的水溶液中不被水解。在这些条件下，其余都沉淀为水合氧化物。

在氟化物中，K_3RuF_6 可将 KHF_2 和 $RuCl_3$ 一起熔化而制得，而 K_3RhF_6 则可将 KHF_2 和 $K_3Rh(NO_2)_6$ 一起熔化而制得。+5 态的氟络合物可以将碱金属的卤化物同铂族卤化物的混合物进行氟化来制取。



$$RuCl_3+MCl+3F_2 \longrightarrow MRuF_6+2Cl_2$$



$$2OsCl_4+2MCl+6F_2 \longrightarrow 2MOsF_6+5Cl_2$$

三氟化溴也用作氟化剂



$$IrBr_3 + MCl \xrightarrow{BrF_3} MIrF_6$$

这些 +5 络合物在水中或在稀碱水溶液中是不稳定的。因此，当把 $KIrF_6$ 用稀 KOH 溶液来处理时，它就转变成 K_2IrF_6，在水中 Ir^{IV} 络合物可保持不变。对六氟络钌酸盐和六氟络锇 (IV) 酸盐也可用类似的方法制取。

尚有相当于前面列举的某些含氯络合物的含溴络合物，其中最重要的是 $IrBr_6^{2-}$、$OsBr^{2-}$ 和 $PtBr_4^{2-}$ 的盐。已知的含碘络合物不多。

37.7. 氧 化 物

在表 37.6 中，列出了铂系金属的几种主要氧化物。看来似乎还存在许多成分不确定的其它固体，因而铂系元素的氧化物化学尚需做进一步的研究。黑色的 PdO 可以由元素直接合成，或者将 $PdCl_2$ 用 Na_2CO_3 熔化，用水漂去可溶的钠盐，然后脱水而制得。铂系金属含氧不足的氧化物具有四方晶格结构 (图 37.9)，在此晶格中，就如在 Pd^{II} 的络合物中那样，金属原子有四个共平面的键，而氧原子则按四面体配位。

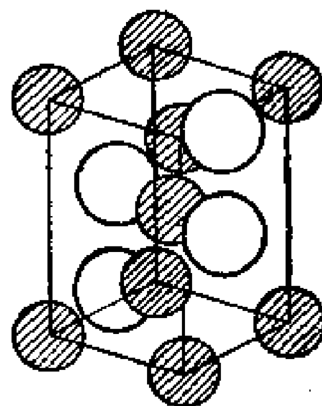


图 37.9. PdO 的晶胞

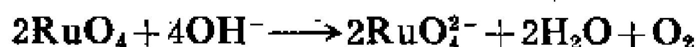
当把稍微过量的碱加到 $RhCl_3$ 的溶液中时，黄色的水合氧化物 $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$ 就沉淀出来。要制取具有刚玉型结构的无水氧化物，最好是用硝酸将 $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$ 转变为 $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$，然后再进行加热分解。如果将这样得到的固体在氧中进行加压加热，那么它就会变成黑色的 RhO_2。将 K_3IrCl_6 同 $NaCO_3$ 一起加热，同时用水除去可溶的生成物，便获得灰色的铱 (III) 的水合

氧化物，但在空气中它至少有一部分被氧化成水合 IrO_2。黑色的无水 IrO_2 和黑色的 RuO_2 都可用在氧中加热金属的办法来制取，但对于 OsO_2，最好是在 920 K 时用氧化氮对金属作用的方法来制取。上述所有的二氧化物都具有金红石型结构。铂不同氧直接发生反应，在这方面它是六种金属中最珍贵的。褐色的、成分大致为 PtO_2 但又不知其结构的氧化物，是将 H_2PtCl_6 同 $NaNO_3$ 在 750 K 时熔化，洗掉钠盐后，再将生成物干燥而成的。

表 37.6 铂系金属的无水氧化物

电荷数	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
+2			PdO			
+3		Rh_2O_3				
+4	RuO_2	RhO_2		OsO_2	IrO_2	PtO_2
+8	RuO_4			OsO_4		

钌和锇的四氧化物都是低熔点的固体（RuO_4 为 298 K、OsO_4 为 314 K）。当氯气流通过钌酸盐的酸性溶液时，便挥发出橙色的 RuO_4。RuO_4 在真空中升华，大约在 450 K 时便爆炸分解为 RuO_2 和氧。无色的 OsO_4 热稳定性好得多，它可用很细的金属粉在氧中加热制取。这两种化合物都含有四面体形的分子，在 CCl_4 中它们都极易溶解，因此可以利用 CCl_4 从水溶液中来提取 RuO_4 和 OsO_4。它们不但是强的氧化剂，而且都可看作是酸性氧化物。可是它们与碱的反应并不相同。OsO_4 溶解于碱时就得到 $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ 离子，而 RuO_4 则从水中释放出氧，最后得出钌(VI)酸根离子：



$$2RuO_4+4OH^-\longrightarrow 2RuO_4^{2-}+2H_2O+O_2$$

37.8. 硫 化 物

钯和铂都生成一硫化物。把 H_2S 通入 $PdCl_4^{2-}$ 的溶液中即可

获得 PdS 的褐色沉淀，而灰色的 PtS 则可将 $PtCl_2$、Na_2CO_3 和硫在一起加热制取。在两者中，硫原子近似于正方平面配位的方式围绕在金属原子的周围(图 37.10.)。除钯以外，所有的金属都形成二硫化物，这种二硫化物是由元素直接化合而得到的。RuS_2、RhS_2 和 OsS_2 都具有立方的、含有 S_2^{2-} 离子的黄铁矿型结构，因此它们都是 +2 价态的金属化合物，但 PtS_2 却具有 CdI_2 型结构。当把 $IrCl_3$ 同过量的硫放在一个封闭管内加热时，铱便成为三硫化物 IrS_3，用相似的反应可形成化合物 Rh_2S_5。铂系金属同硒和碲也能发生反应，其主要生成物是二硒化物和二碲化物。一般地说，在结构上它们都类似于硫化物，因此，Ru、Rh 和 Os 的化合物都具有硫铁矿型结构，而 $PtSe_2$ 和 $PtTe_2$ 则具有 CdI_2 型晶格。

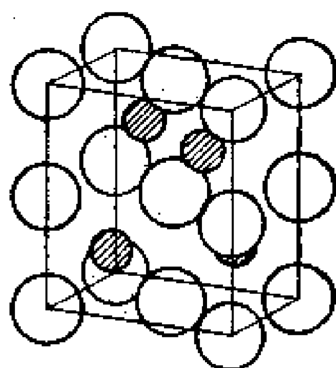


图 37.10. PtS的晶胞

37.9. 含氧酸盐

已知有各种黄色的 $Rh_2(SO_4)_3$ 的水合物。在 370 K 将这黄色溶液蒸发而获得的红色硫酸盐 $Rh_2(SO_4)_3\cdot 6H_2O$，加入 $BaCl_2$ 不产生沉淀，因此，显然是一种络合物。用 H_2SO_4 在缺少空气的条件下，处理 Ir_2O_3 而制得的黄色 $Ir_2(SO_4)_3$ 水合物，其结构也还不知道。然而，无论是 Rh^{III} 还是 Ir^{III} 都可和 K、Rb、Cs、NH_4 和 Tl^{I} 的硫酸盐形成矾。

将金属溶于硝酸溶液中得到的水合硝酸钯 $Pd(NO_3)_2\cdot 2H_2O$，其红外光谱表明有作为单齿配位体的硝酸根存在。用液态的 N_2O_5 处理二水合物可制得褐色的、挥发性的无水化合物 $Pd(NO_3)_2$，用同样的方法可以证实含有桥联硝酸配位基。显然，铂系金属生成

很少可以认为真正是盐的化合物。

37.10. 有机金属化合物和 π-络合物

铂与 VIII 族的其它金属不同，可以形成某些对热稳定的烷基化合物。在这些化合物中 π 键很少，甚或没有。用 $PtCl_4$ 和MeMgI 反应，生成物先用水处理，而后用苯萃取，便可获得橙色的 Me_3PtI 晶体。这固体不溶于水，且不受浓酸或浓碱的侵蚀，但当它和钾反应时，可生成 Pt_2Me_6：



$$2Me_3PtI + 2K \longrightarrow Me_3Pt—PtMe_3 + 2KI$$

四甲基铂的结构是很有趣的。这种分子是一个立方四聚物，其中每个铂原子由甲基以八面体方式配位，其中三个是端基，另三个是和其它铂原子相连的桥基(图 37.11.) 在 Pt^{IV} 化合物中常常是通过这种不寻常的配位形式以保持其八面体排列。

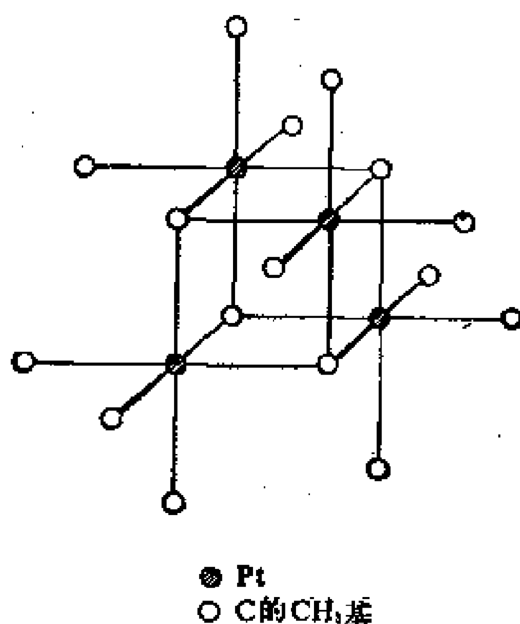


图 37.11. 四甲基铂：四聚物分子的立方结构

用 Me_3PtI 对乙酰丙酮的作用而制取的乙酰丙酮三甲基铂为二聚物分子 (图 37.12.)。这种二聚物与联吡啶反应生成单分子

$Me_3Pt(dipy)(O_2C_5H_7)$，这分子仍保持围绕铂的八面体排列，然而其配位并不通过 β-双酮的两个氧，而是通过亚甲基碳原子(图37.13.)。

由铂金属形成的许多烯烃络合物有些已经讨论过。也已知道一些乙炔络合物。Pd^{II} 和 Pd^{0} 的这类化合物可由下述反应在液氨中制得：

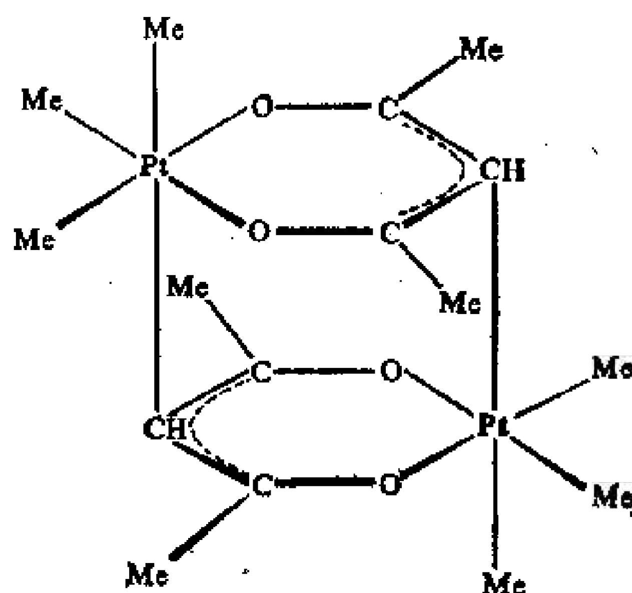


图 37.12. 乙酰丙酮三甲基铂的二聚物分子

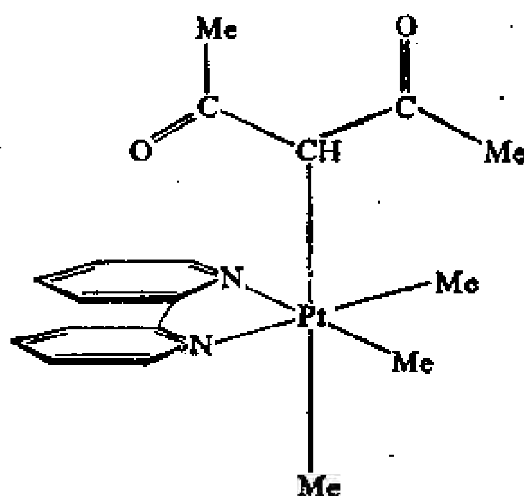
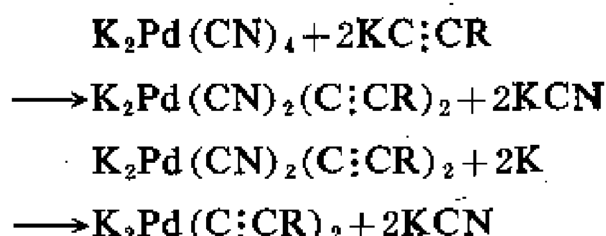
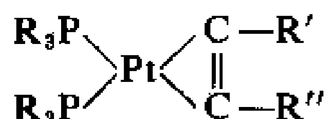


图 37.13. 在 $Me_3Pt(dipy)(O_2C_5H_7)$ 中铂与亚甲基碳原子的配位



$K_2Pd(CN)_4+2KC⋮CR$
$\longrightarrow K_2Pd(CN)_2(C⋮CR)_2+2KCN$
$K_2Pd(CN)_2(C⋮CR)_2+2K$
$\longrightarrow K_2Pd(C⋮CR)_2+2KCN$

类似的铂络合物可由同样的方法制取。这些都是真正的乙炔络合物。它们和氰络合物一样，包含有金属—碳 σ 键。在另一类有趣的乙炔络合物$[(R_3P)_2Pt(R'C⋮CR'')]$中，它们的结构最好解释为金属与乙炔基的两个碳形成了 σ 键：



钌和锇的茂基化合物与二茂铁相似，在空气中是稳定的，进行芳香取代反应时不发生分解。用 C_5H_5Na 分别将 $RuCl_3$ 和 $OsCl_4$ 进行处理，可制取黄色$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Rh$ 和无色的$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Os$。

用 C_5H_5MgBr 处理乙酰丙酮化物而得到 $(C_5H_5)_2Rh^+$ 和 $(C_5H_5)_2Ir^+$ 离子，用 $NaBH_4$ 可以还原为双茂。

37.11. 络 合 物

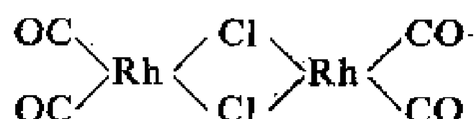
37.11.1. 零价态

这种价态出现在许多羰基络合物(17.12)中，同时，也出现在含有膦或胂的配位体的络合物中。如 $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ 和 $Os(CO)_3(PPh_3)_2$。Pd^0 的化合物 $K_4Pd(CN)_4$ 是在液氨中用钾将 $K_2Pd(CN)_4$ 还原而得到的。褐色的抗磁性化合物 $Pd(RNC)_2$($R=Ph$、$p\text{-}CH_3\cdot Ph$ 和 $p\text{-}CH_3OPh$) 同膦类反应生成如 $Pd(PPh_3)_3$ 和 $Pd(PPh_3)_4$ 等化合物。类似的 Pt^0 络合物是在过量的磷化氢中，用肼还原 $PtX_2(PR_3)_2$ 而得到的。化合物$Pt(PF_3)_4$ 是在加压的情况下、在370 K 用 PF_3 处理 $PtCl_2$ 而获得的。

37.11.2. 正一价态

聚合物$[RuCOBr]_n$是在加压的情况下$RuBr_3$与CO相反应的生成物之一。嫩黄色具有磁矩为$1.5\mu_B$的$[Os(NH_3)_6]Br$是在液氨中用钾将$Os(NH_3)_6Br_3$还原而得。

铑(I)的络合物很多，大部分都含有π键配位体。下述化合物



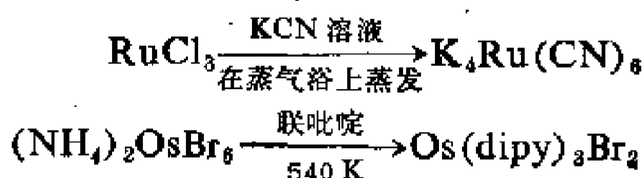
同许多施主配位体生成单分子的$Rh(CO)_2ClL$化合物。在乙醇中用PPh_3处理$RhCl_3 \cdot 3H_2O$可以制得化合物$Rh(PPh)_3Cl$。将它分解而得的$Rh(PPh_3)_2Cl$能对烯烃和炔烃的均相氢化反应起催化作用。$Rh(PPh_3)_2Cl$获得了H_2生成顺式$H_2RhCl(PPh_3)_2$，烯烃就连接在铑原子的第六个配位位置上，因而烯烃被活化而发生氢化反应。

铱(I)的络合物也是一种常见的类型，但几乎所有的络合物都含有π键合的配位体。和Rh^I的类似物质一样，很多的正方形d^8络合物经氧化加成反应即生成八面体的d^6络合物，例如$Ir(CO) \cdot Cl(PPh_3)_2$同H_2、HCl和Cl_2反应生成八面体的Ir^{III}络合物。铱的黄色化合物是在液氨中用钾将$[Ir(NH_3)_6]Br_3$还原而得。原先以为它是$Ir(NH_3)_5$，但它却是抗磁性的，所以它更可能是Ir^I的化合物$HIr(NH_3)_5$。

37.11.3. 正二价态

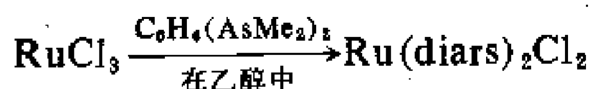
37.11.3.1. Ru^{II}和Os^{II}

它们的d^6络合物都是抗磁性的、八面体形、而且常常是惰性的。它们可以用配位体与含较高氧化态金属的化合物直接作用而得到。



$$RuCl_3 \xrightarrow[\text{在蒸气浴上蒸发}]{\text{KCN 溶液}} K_4Ru(CN)_6$$

$$(NH_4)_2OsBr_6 \xrightarrow[540\,K]{\text{联吡啶}} Os(dipy)_3Br_2$$



$$RuCl_3 \xrightarrow[\text{在乙醇中}]{C_6H_4(AsMe_2)_2} Ru(diars)_2Cl_2$$

在这些反应中，KCN、联吡啶和邻苯双(二甲基胂)[$C_6H_4(AsMe_2)_2$]都是还原剂。

37.11.3.2. Rh^{II} 和 Ir^{II}

真正的 Rh^{II} 和 Ir^{II} 的络合物极为罕见。曾报导过的许多化合物，后来都被证明是 +3 态的氢合络合物。

37.11.3.3. Pd^{II} 和 Pt^{II}

这些络合物是 d^8 构型，它们都是抗磁性的，常常为平面正方形。Pd^{II} 和 Pt^{II} 是典型的软酸。它们和给予体如磷、砷、硫、氯形成最稳定的络合物。虽然有许多含氮配位体络合物，但是氧施主配位体只产生少数不稳定的络合物。

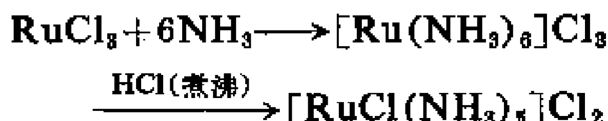
Pt^{II} 有几个八面体的络合物，如[$PtCl_5NO]^{2-}$ 和[$PtCl(NO)\cdot(NH_3)_4]^{2+}$。

37.11.4. 正三价态

37.11.4.1. Ru^{III} 和 Os^{III}

这些 d^7 络合物只具有一个不成对的电子，都是低自旋的。钌(III)络合物比锇(III)络合物更常见。

卤化钌与氨反应生成六氨络合物，用酸将它们煮沸则变成一氯五氨络合物：



$$RuCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow [Ru(NH_3)_6]Cl_3 \xrightarrow{HCl(\text{煮沸})} [RuCl(NH_3)_5]Cl_2$$

其有含氮配位体的锇(III)络合物并不常见，但存在有$[Os(NH)_6]^{3+}$、$[OsBr(NH_3)_5]^{2+}$ 和 $[Os(dipy)_3]^{3+}$。

只知道少数含氧给予体的 Ru^{III} 和 Os^{III} 的络合物——主要是 β-双酮和草酸根螯合物。

和这些价态的软酸特性一致，它们同膦和胂形成稳定的络合

物。例如 $RuX_3(PPh_3)_3$ 和 $[Os(diars)_2X_2]^+$。

37.11.4.2. Rh^{III} 和 Ir^{III}

这些 d^6 态有很多稳定的络合物。

Rh^{III} 和 Ir^{III} 的络阳离子与 Co^{III}（也是 d^6）的相似，已知的结构都是八面体形。它们都是抗磁性的，甚至象 F^- 这样的弱场配位体在 RuF_6^{3-} 离子中也引起自旋配对。

在铑矾或高氯酸盐 $Rh(H_2O)_6(ClO_4)_3$ 中，有十分肯定的 $Rh(H_2O)_6^{+3}$ 离子，这是值得注意的，因为这种水合离子在 d 区第二和第三横行元素中是不常见的。顺式 $[Rh\ en_2Cl_2]^+$ 的盐已被拆分为旋光异构体。$[Rh(dipy)_3]X_3$ 盐（X＝Cl、Br、I、SCN、ClO_4）是黄色的，在光谱的蓝色区有电荷转移谱带。

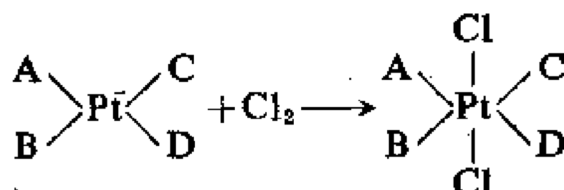
铑(III)形成的络阴离子远比钴(III)的多，它们常常比络阳离子或中性络合物更不稳定。

37.11.4.3. 钯和铂

确切地说，在这两种金属中 +3 价态也许并不存在，例如，PdF_3 实际上是 $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$，而 $PtBr_3en$ 包含数目相等 $PtBr_2en$ 和 $PtBr_4en$ 基团。

37.11.5. 正四价态

Ru^{IV}、Rh^{IV}、Pd^{IV}、Os^{IV} 和 Ir^{IV} 主要出现在含卤络合物中，但 Pt^{IV} 络合物的类型较多，其中有些可利用反式加成反应的方法制备：



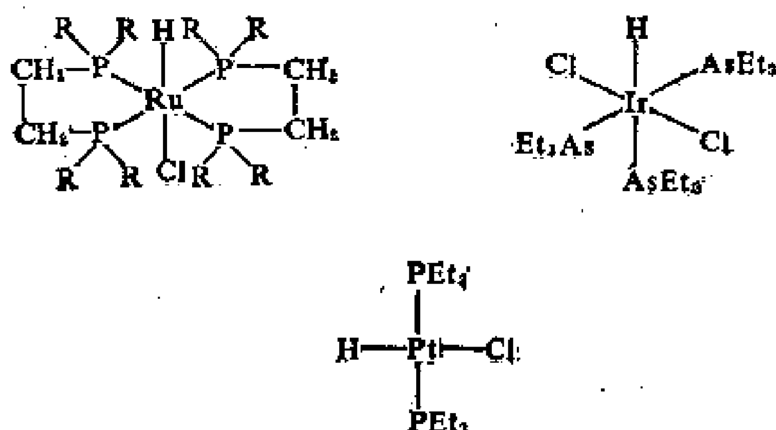
在这种生成物中，八面体 Pt^{IV} 络合物的赤道平面具有与正方形 Pt^{II} 络合物相同的排列。Pt^{IV} 络合物总是八面体的。它们形成非常多的氨络物，从 $Pt(NH_3)_6{}^{4+}$ 起，通过 $PtX(NH_3)_5{}^{3+}$ 直到 $PtX_6{}^{2-}$

($X = Cl$、Br、SCN、NO_2)。乙二胺、肼和羟胺都是出现这些络合物中的其它含氮给予体。

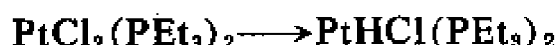
37.12. 氢合络合物

当过渡金属接触强场配位体时，过渡金属便获得一些B族准金属的σ键特性。因此它象在 $Mn_2(CO)_{10}$ 中那样，形成金属-金属键，和象在下列各氢合络合物中那样形成金属对氢的强σ键，这些氢合络合物：氢合羰基络合物如 $MnH(CO)_5$，氢合茂基络合物如 $ReH(C_5H_5)_2$，和氢合羰基茂基络合物如 $MoH(C_5H_5)(CO)_3$。

铂系金属形成了一系列特别有趣的、由于叔膦和叔胺络合而稳定的氢合络合物分子，例如：



通常这些氢合络合物是利用相应的含卤络合物还原而制得的：



$$PtCl_2(PEt_3)_2 \longrightarrow PtHCl(PEt_3)_2$$

已使用的还原剂包括溶于四氢呋喃中的 $LiAlH_4$、溶于乙醇中的 H_3PO_2 和溶于水中的 NH_2NH_2。

在这些化合物中，氢起阴离子配位体的作用，金属的电荷数、配位数和立体化学都和制备这些氢合络合物所用的含卤络合物中的相同。这样，反式 $PtHBr(PEt_3)_2$ 便具有稍带畸变的平面正方

形结构(图 37.14.)。

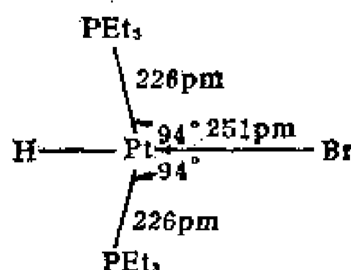


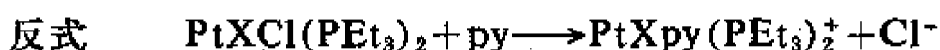
图 37.14. 在反式 $PtHBr(PEt_3)_2$ 中的键长和键角

在质磁共振谱中，这个化合物的化学位移是很大的（20—30 p.p.m.）——完全除去了由于磷原子上有机取代基所引起的位移。在如$PtHBr(PEt_3)_2$的化合物中，氢共振被两个等同的 ^{31}P 核分裂成三重峰，并且由于 ^{195}Pt 而有更大的分裂。

由于金属-氢键的伸缩，红外吸收光谱显示出一条强的锐谱带，但各化合物谱带的位置变化很大（1726—2242 cm^{-1}）。在反式 $PtHX(PEt_3)_2$ 型的铂络合物中，M—H 伸缩频率因X配位体的反位效应的增加而被降低。

X	NO_3	Cl	Br	I	NO_2	SCN	CN
M—H 伸缩频率/cm^{-1}	2241	2183	2178	2156	2150	2112	2041

氢自身也能发生很强的反位效应。在下述过程中



反式　$PtXCl(PEt_3)_2+py \longrightarrow PtXpy(PEt_3)_2^+ + Cl^-$

X=H 的反应速度比 X=Cl 快 10^6 倍。氢在金属处产生一个很强的配位场，在这些化合物的光谱中，d-d 跃迁谱带向右移入紫外区，而常被电荷转换所遮蔽，但有价值的证据是在光谱化学系列中 H^- 靠近 CN^-。

这些化合物的偶极矩是非常有趣的。例如反式 $PtHCl(PEt_3)_2$ 的偶极矩是 4.2 D。由于过渡金属与氯的键矩通常约为 2D，所以 M—H 的键矩看来约为 2.5 D，H端为正，这种情况和氢作为阴离子配位的观念是相抵触的。然而，偶极矩中的一部分是由于正方对称的畸变所引起（图 37.14），这种畸变使正的 P 原子靠向氢原

子，而且氢的存在具有使金属-氯键伸长的作用。

在过渡元素的任一族中，相类似的氢合络合物的热稳定性随元素的原子质量而增加。因此在镍族中，$PtHCl(PEt_3)_2$ 是足够稳定的，能在 400 K（压强 1.5 Pa）时进行蒸馏，钯的化合物 $PdHCl(PEt_3)_2$ 即使处于固态，也不大稳定，尽管在用 $LiAlH_4$ 将 $NiCl_2(PEt_3)_2$ 还原而得到的溶液中，核磁共振谱已经发现了相应的镍的化合物存在，但并未被分离出来。这些过渡金属氢合络合物热稳定性的顺序与 B 族的氢化物次序相反：

Ni 络合物<Pd 络合物<Pt 络合物

而 $NH_3>PH_3>AsH_3>SbH_3$

被胂和膦稳定的铂金属氢合络合物通常都是八面体或正方形的，但 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 为三角双锥体。后者是在乙醇中用联氨将平面正方形的 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 进行还原而制得的。

对金属-氢 σ 键起稳定作用的 π 键合配位体 PH_3 和 AsR_3，对稳定金属-碳 σ 键也有效，有些有机金属化合物与这些氢化物有相似的作用。反式 $PtHCl(PEt_3)_2$ 同乙烯发生可逆反应生成反式 $PtClEt(PEt_3)_2$。

进修读物

J. R. Miller, Recent advances in the stereochemistry of nickel, palladium and platinum, Adv. Inorg. and Radiochem., 4 (1962) 133.

M. L. H. Green and D. J. Jones, Hydride complexes of the transition metals, Adv. Inorg. and Radiochem., 7 (1965) 115.

W. P. Griffith, The chemistry of the rare platinum metals, Wiley-Interscience, New York, 1967.

R. N. Goldberg and L. G. Hepler, Thermochemistry and electrode potentials of the platinum-group metals and their compounds, Chem. Rev., 68 (1968) 229.

W. P. Griffith, Osmium and its compounds, Quart. Rev., 19 (1965)

254.

F. R. Hartley, Metal — olefin and — acetylene bonding in complexes. Angew. Chem. Internat. Ed., 11 (1972) 596.

K. Krogmann, Planar complexes containing metal — metal bonds, Angew. Chem. Internat. Ed., 8 (1969) 35.

J. Chatt, Hydrido-and related organo-complexes of transition metals, Proc. Chem. Soc. London, (1962) 318.

R. N. Goldberg and L. G. Helper, Thermochemistry and oxidation potentials of the platinum group metals and their compounds, Chem. Rev., 68 (1968) 229.

S. E. Livingstone, The chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十八章　铜、银和金(IB族)

38.1. 元　素

Cu、Ag 和 Au 由于耐腐蚀而成为传统的铸币金属，它们位于各横列中“d 区”的末端组成一个副族。虽然这些金属原子具有 $(n-1)d^{10}ns^1$ 的电子构型，但是仍然把它们看作是过渡金属，这是因为三种金属都能形成 d 层电子未充满的离子。由于在核的库仑场中 10 个 d 电子对外层 s 电子的屏蔽作用相当小，所以它们的第一电离能(表 38.1) 比位于前面的具有 $(n-1)p^6ns^1$ 构型的碱金属要大得多。但是，由于它们的第二电离能不高，所以能失去一个 d 电子而生成2+离子(Cu^{2+}和Ag^{2+})，或通过 d 电子参与共价键的组成而呈现出形式上高达 +3 的氧化态(特别是 Au^{III})。这些高氧化态的金属化合物与那些典型的过渡金属一样是有颜色的和顺磁性的。

本族元素的金属键结合力强，因为次外层的 d 电子与外层的 s 电子一样也参与金属键的形成，因此它们的熔点和升华焓都高

表 38.1　元素的原子性质

	Cu	Ag	Au
Z	29	47	79
电子构型	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	745	731	889
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	1958	2072	1980
离子半径M^+/pm	128	143	144
金属半径/pm	96	126	137

(图 27.3)，并进一步导致金属转变成水合阳离子时，在能量上不利，以致于这些金属不易腐蚀。相反地，这些元素的单质易从它们的阳离子水溶液中用电解法沉积出来。

表 38.2 元素的物理性质

	Cu	Ag	Au
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	8.93	10.5	19.3
m.p./K	1357	1234	1338
b.p./K	2868	2485	3000

再者，由于作用于外层电子的有效核电荷高，使得在固体中核间距离小、金属的密度高，特别是 Au。经过镧系收缩，Au 的金属半径几乎与 Ag 的一样。本族金属的离子半径也小，例如，与 K^+ 的半径 133pm 相比，Cu^+的半径只有 96pm。因此本族元素的化合物往往具有高的晶格能，以致于它们当中许多是不溶于水的。

38.2. 提取和用途

这些金属单质在自然界里都存在，而且几乎全是以单质存在的。铜大约占地壳组成 7×10^{-3}%，主要是黄铜矿 $CuFeS_2$、赤铜矿 Cu_2O 和孔雀石 $Cu_2(OH)_2CO_3$。银大约占 2×10^{-5}%，主要是辉银矿 Ag_2S、角银矿 AgCl 和脆银矿 Ag_3SbS_3。金大约占 5×10^{-7}%，主要是金属单质。用化学法从矿石中提取它们是相当容易的。

38.2.1. 铜

将铜的氧化物和碳酸盐矿石与焦炭和助熔剂一起加热时很容易把铜还原出来：



$$CuCO_3 \xrightarrow{加热} CuO \xrightarrow{C} Cu$$

铜的主要来源是黄铜矿，经焙烧先除去挥发性的砷和锑，然后烧结成渣并还原，

(i) 部分氧化: $CuFeS_2 \xrightarrow{O_2} Cu_2S + FeS + SO_2$

(ii) 使铁成渣除去:



$$Cu_2S + FeS + SiO_2 \longrightarrow \underset{(较轻)}{FeSiO_3 \text{ 炉渣}} + \underset{(较重)}{Cu_2S \text{ 液态硫化物}}$$

(iii) 氧化还原:



$$Cu_2S \xrightarrow{O_2} Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{\text{单独加热}} Cu + SO_2$$

也可采用沥滤法以 H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$溶液从铜矿石中提取铜,这种溶液将固体 CuS 或 $CuCO_3$ 转变成 $CuSO_4$溶液。铜可用电解法精炼,其中含有的银和金可作为阳极泥而分离出去。

38.2.2. 银和金

银和金无论是以单质或化合物存在,都能用氰化钠水溶液从粉碎的矿石中提取出来。氰根离子降低了这些贵金属的氧化电位,以致大气中的氧也能氧化它们,使之成为可溶性络合物而进入溶液:

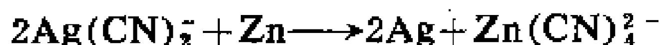


$$4Ag + 8NaCN + H_2O + O_2 \longrightarrow 4NaAg(CN)_2 + 4NaOH$$

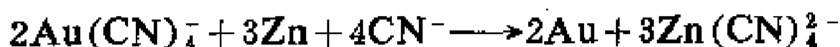


$$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2NaAg(CN)_2 + Na_2S$$

生成的硫化钠被空气大量地氧化成 Na_2SO_4,因而防止了逆向的反应。银和金的氰根络离子溶液经过滤以后,加入锌,就沉淀出金和银:



$$2Ag(CN)_2^- + Zn \longrightarrow 2Ag + Zn(CN)_4^{2-}$$



$$2Au(CN)_2^- + 3Zn + 4CN^- \longrightarrow 2Au + 3Zn(CN)_4^{2-}$$

此外,在提纯铅和镍时也可回收银和金。

38.2.3. 用途

全世界铜的年产量大约为六百万吨,它是工业上很重要的金属,特别是用于导电材料、铸造合金以及货币方面。铜的生物化学作用是有趣的,它是许多氧化酶中的一种组分,这些酶能催化氧化还原反应。它的催化作用是通过配位体取代时 Cu^{II}/Cu^{I}平衡的移

动来达到的。在植物中缺乏铜能引起枯死、不结籽、萎黄病、以及光合活性的降低。土壤中缺乏铜可喷洒 $CuSO_4$ 水溶液使之改善。

世界上银的年产量大约 10000 吨。它和铜的合金特别是英磅银 (92.5%Ag、7.5%Cu) 用作餐具。金属银也用于银镜和蓄电池，后者用量正在增加。

世界上金的年产量大约 1500 吨，其中四分之三产在南非。

世界上的金大约有一半用来调整贸易平衡，它在珠宝业中的应用是大家所熟悉的，在电子工业中也日益重要。

38.3. 物 理 性 质

这三种金属都为 c.c.p. 结构，纯金属都相当软，这可能是由于晶格中的粒子堆积的规律性带来的结果。它们有特别显著的延展性，良好的导电性和导热性。它们的沸点高，超过 2400K。这三种元素能相互形成合金，也能与许多别的金属形成合金，其中特别重要的是黄铜(铜-锌) 和青铜 (铜-锡)，它们比纯铜要硬得多。

38.4. 化 学 反 应

金是很不活泼的，但它可被 BrF_3 和冷的王水所侵蚀，也能被温

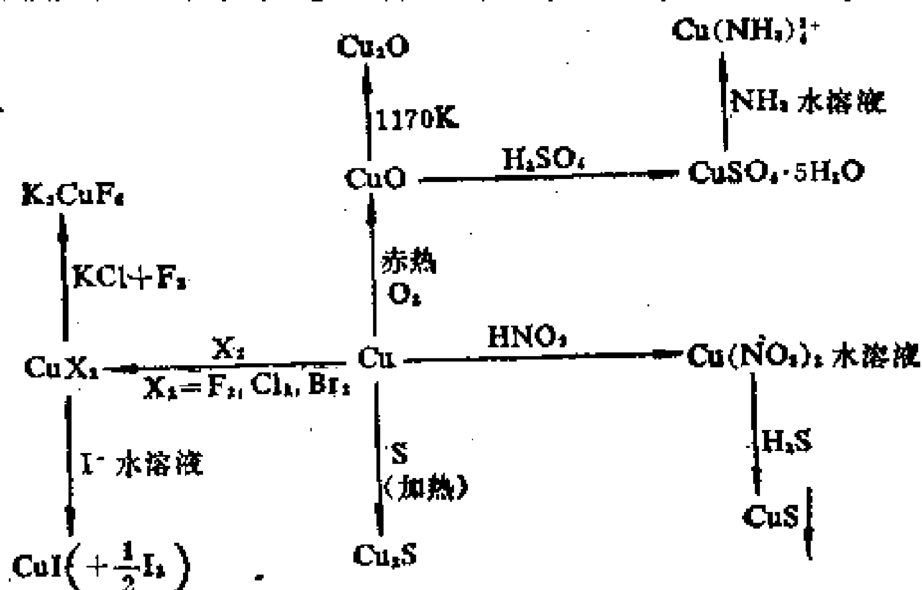


图 38.1. 铜的反应

Ag_2S
S 加热
$KAgF_4$　　Ag　　AgF 在 F_2 中加热 → AgF_2
450K
F_2 和 KF 加热　　HNO_3　　HF 水溶液
$S_2O_8^{2-}$ 水溶液 360K
AgX ← X^-水溶液 (X=Cl, Br, I) $AgNO_3$ — OH^-水溶液 → Ag_2O → AgO
NH_3　　过量的 OH^-
$Ag(NH_3)_2^+X^-$　　$Ag(OH)_2^-$

图 38.2. 银的反应

$AuBrF_6$ — 450K → AuF_3
BrF_3
Au_2X_6 ← Cl_2; Br_2 470K — Au ← 420K — Au_2O_3
440K (X=Cl)　　王水　　微热
AuCl　　$HAuCl_4$ — OH^-水溶液 → $Au(OH)_3$
Cl^-　　中和后加 I^- 或 CN^- 水溶液　　OH^-水溶液（浓）
$AuCl_2^-$　　AuI 或 AuCN　　$Au(OH)_4^-$

图 38.3. 金的反应

热的 Cl_2 和 Br_2 所侵蚀。铜和银是较活泼的，铜在红热时与氧反应而生成 CuO。加热时铜能与卤素反应而生成二卤化物，与硫反应所得到一种组成近似为 Cu_2S 的产物。铜与非氧化性酸不作用，

但是 HNO_3 和 H_2SO_4 可溶解铜，同时酸被还原。银除与 S 和 H_2S 反应而生成黑色的Ag_2S外，它没有铜活泼。含有氧化剂如H_2O_2的碱性氰化物溶液是 Ag 和 Au 的良好的溶剂，使它们分别形成 $Ag(CN)_2^-$ 和 $Au(CN)_4^-$ 离子。

38.5. 氧 化 态

本族元素的价数只限于 +1、+2 和 +3。零价态和负价态尚未证实。在正一价金属的简单化合物中，键的性质带有相当程度的共价性，因此这些化合物的晶格能增高而溶解度降低。然而在有络合剂如 CN^-、NH_3 等存在的情况下，能获得水溶性的络离子如 $Cu(CN)_4^{3-}$和 $Ag(NH_3)_2^+$。在这些无色络合物中正一价金属具有不成键的 d^{10} 电子层，其配位体的排列也与相应的非过渡金属化合物相似，例如 $Ag(NH_3)_2^+$ 是直线形的。

本族元素常见的价是 +2，特别是 Cu。Cu^{II} 的 d^9 电子构型使铜原子周围的配位体成平面正方形排列或者畸变的八面体排列，在后面这种排列中，四个配位体所构成的平面上方的和下方的两个配位体的键要稍长些。Ag^{II} 的化合物是最强的氧化剂；而 Au^{II} 化合物至今未能得到。

表 38.3 Cu、Ag 和 Au 各氧化态的典型化合物和离子

	Cu	Ag	Au
+1	Cu_2O、CuI、$Cu(CN)_4^{3-}$	AgCl, $Ag(CN)_2^-$、$Ag(NH_3)_2^+$	$Au(CN)_2^-$
+2	CuO、$CuCl_2$、CuF_4^{2-}	$Ag(py)_4^{2+}$	
+3	CuF_6^{3-}	AgF_4^-	$AuBr_4^-$、$Au(CN)_4^-$

所有这三种金属都能形成 M^{III} 络合物。淡绿色 K_3CuF_6 具有顺磁性，磁矩为 $2.8\mu_B$，这与 d^8 电子构型中含有两个不成对电子是相一致的。金(III)的络合物是常见的，它们是氧化剂，在这种络合物中 Au 通常位于由四个配位体形成的正方形的中心。

图 38.4 是在pH=0 的水溶液中，以其金属为基准 Cu、Ag 和 Au 各种氧化态的自由能。虽然 Cu 的 $I(2)$ 相当高，但 Cu^{2+} 的水合焓比 Cu^{+} 负得多，以致正二价铜离子在水溶液中更稳定。正因为这样，可溶性 Cu^{+} 盐在水中发生歧化作用，但是银 (I) 盐就并不如此。

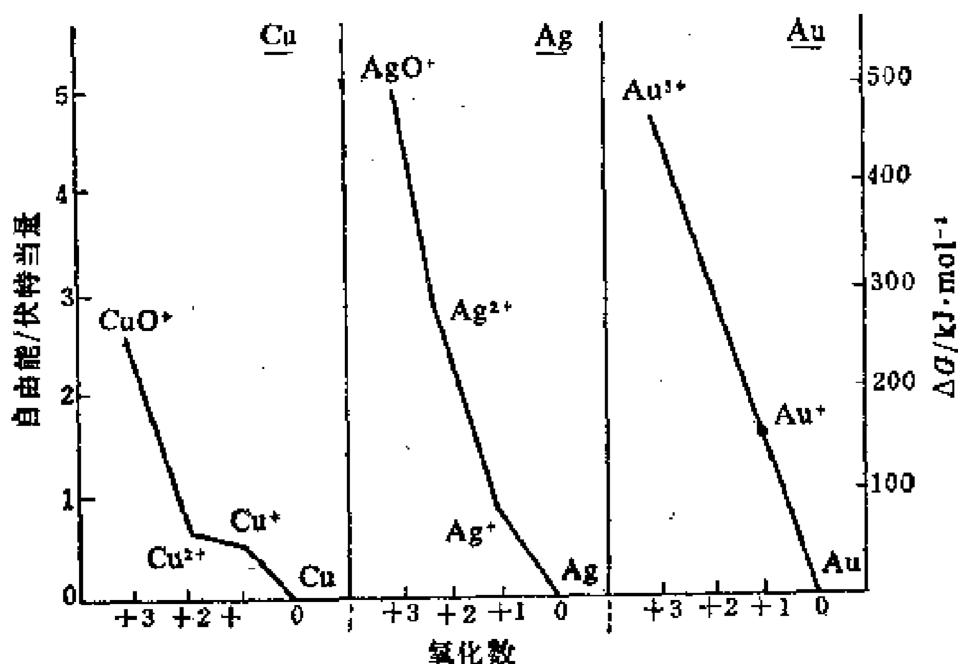
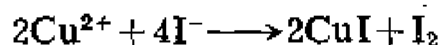


图 38.4. 在 pH=0 时，以其金属为基准，IB 族元素各种氧化态的自由能。

38.6. 卤 化 物

白色的 CuCl 或 CuBr 能用各种还原剂(其中包括 SO_2、$SnCl_2$ 和 $N_2H_5HSO_4$ 的水溶液)从 $CuCl_2$ 或 $CuBr_2$溶液中沉淀出来，但是 CuI 只能用 I^- 加到 Cu^{2+} 盐溶液中才能得到：



$$2Cu^{2+}+4I^{-}\longrightarrow 2CuI+I_2$$

这个反应用于容量分析中测定 Cu^{2+}。所有三种卤化铜(I)都具有闪锌矿型结构，而且它们有明显的共价性，其晶格能的实验值比按

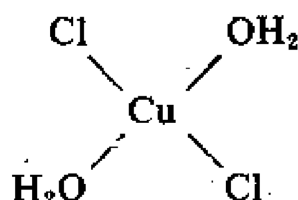
照离子模型的计算值要大得多。这些卤化物在含有相应卤素离子的溶液中具有中等的溶解度，这是因为形成了络合卤化物的缘故。

卤化银(I)中白色 AgCl、乳白色 AgBr 和淡黄色 AgI 是用沉淀反应制得的，而较易溶的 AgF 其最好的制备方法是将 Ag_2O 溶于HF 然后蒸发直至黄色 AgF 结晶析出。AgCl、AgBr 和无水AgF 具有 NaCl 型结构。而 AgI 是既有纤维锌矿型又有闪锌矿型的结构，AgI 在过冷的云层中能形成冰的晶核，以诱导人工降雨，这大概是由于它的晶体结构与冰的结构相似。在419K 以上，AgI 转变成具有特殊缺陷的 b. c. c. 结构，在这种缺陷结构中Ag^+离子形成一种所谓间充流体，这种流体能明显地通过 I^- 离子的刚性网络而移动。在419K时，这种 α-型 AgI 的电导率为 $1.3S \cdot cm^{-1}$，而金刚石型 AgI 在 416K 时的电导率为 $3.5\times10^{-4}S \cdot cm^{-1}$。卤化银(I)对光都是敏感的，银的溴化物在照相术中特别重要。

银的低氟化物 Ag_2F 可用胶态银处理在 HF 水溶液中的 AgF 而制得。结构上它是由相继的 Ag、Ag 和 F 的原子层构成，Ag 层与 Ag 层之间的距离(299pm)与金属中Ag—Ag的距离相似，而 Ag 层和 F 层之间的距离和 AgF 中的距离 (245pm) 相似。这种青铜色的固体是一种良导体，可以认为是一种介乎金属和盐之间的物质。

氯化金(I)可将 $AuCl_3$ 加热到 430K 而制得，它在稍高温度下即分解。

从单质制得的无水 CuF_2 是一个具有畸变的金红石型结构的离子化合物。但是较多共价性的无水 $CuCl_2$ 和 $CuBr_2$ 具有聚合的链状结构，它由平面形的 CuX_4 基团共用对边而构成；各链互相靠拢，使每个 Cu 原子在稍远处又多有两个卤素原子。在$CuCl_2$中，Cu—Cl 距离在键内为 230pm，在链间为 295pm。然而在 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 中，它含的是下列结构的有限基团：



将 F_2 与 Ag 或 AgCl 反应而制得氟化银(II)，虽然它对热是稳定的，其熔融化合物的蒸气压在 970K 时只有 10kPa，但它是个强的氟化剂，在由烃制备碳氟化合物中特别有用。

用 BrF_3 处理 Au，然后温热生成的 $AuBrF_6$，即制得 AuF_3，它具有聚合体的结构，在这种结构中每个 Au 被 F 原子组成的正方形所围绕，而正方形之间用顺式的桥键相连以形成一个巨大的六角螺旋体。AuF_3 是一个猛烈的氟化剂。

氯化金(III) 在固体和蒸气中都含有平面结构的 Au_2Cl_6 分子(图 38.5)，它的最好的制备方法是在 470K 时直接氯化。

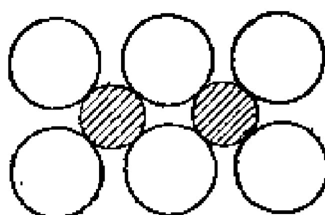


图 38.5. Au_2Cl_6 的平面分子

38.7. 含卤络合物

铜(I)的卤素络合物具有通式$M^I_2CuX_3$ 和 $M^ICu_2X_3$，其中Cu^I的配位数为 4，前者含有单链，后者含有由共用角的四面体 CuX_4 组成的双链。在 Cs_2AgI_3 中含有共用角的 AgI_4 组成的链，但在 $Me_4NAg_2I_3$ 中类似的四面体是以共用边联接起来的。

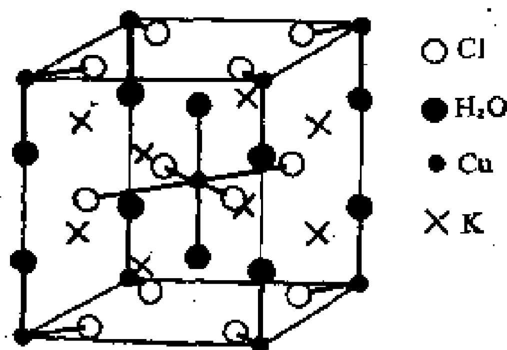


图 38.6. $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ 的结构

在正二价金属的卤素络合物中，$K_2CuCl_4\cdot 2H_2O$(图 38.6.)中含有四方体的晶胞，并且有 $CuCl_2\cdot 2H_2O$ 和$CuCl_2$ 二者的特征。在无水 Cs_2CuCl_4 中 $CuCl_4^{2-}$离子不是平面的，而是一个扁平的四面体；在水溶液中其吸收光谱与固体的不同，这可能是因为其阴离子一经水合即转变为平面的构型。

Cu^{II} 的络合物 $CsCuCl_3$ 是由 Cs^+ 离子和巨大的链状离子 $(CuCl_3^-)_n$ 组成的(图 38.7.)。

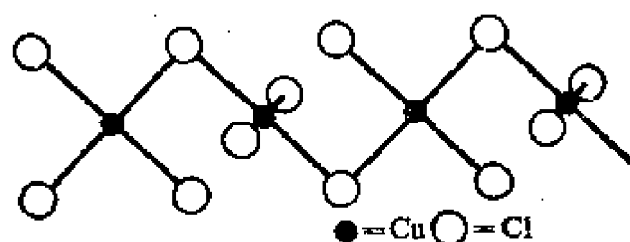


图 38.7. 在$(CuCl_3^{2-})_n$离子中原子的螺旋排列

然而在用化学式 $CsAuCl_3$ 表示的化合物中，既含有$[AuCl_2]^-$离子也含有$[AuCl_4]^-$离子；它同时含有 Au^I 和 Au^{III}。此外，它还有一种同构化合物 $Cs_2[AgCl_2][AuCl_4]$。

在正三价金属的卤素络合物中，已知有 K_3CuF_6，但是相应的含氯和含溴的络合物还没有制得。象在过渡金属化学中常常出现的一些情况一样，卤素离子中只有 F^- 离子能使最高氧化态稳定。K_3CuF_6 的磁矩表明其中存在着两个未成对电子，因而提出了铜(III)有 $t_{2g}^6e_g^2$ 构型。

金 (III) 的卤素络合物是特别稳定的。$KAuBr_4\cdot 2H_2O$ 中的 $AuBr_4^-$ 离子是正方形的，正如 $KAuF_4$ 中的 AuF_4^- 离子一样。

38.8. 氧 化 物

氧化铜(I)存在于红色的赤铜矿中，在实验室中最好用醛还原费林溶液来制取，费林溶液是铜(II)盐的碱性溶液，其中含有酒石酸盐的量恰足以使铜(II)存于溶液中。当将 OH^-水溶液加入 Ag^+

的水溶液时，就制得了暗棕色的水合 Ag_2O 沉淀。要将它所含的水全部除去而又不引起分解那是困难的，但是无水 Ag_2O 可以通过在氧气中加热 Ag 粉而制取。氧化物 Cu_2O 和 Ag_2O 是同晶型的，并具有特殊的结构，在立方晶胞中金属原子有两个在同一直线上的键，而氧原子有四个四面体键，与β方石英的结构相类似。上述氧化物的配位比为 4:2，这个低比值表明有共价结合的性质。图 38.8 所描述的结构是不完全的，因为还有一相同的骨架与它互相穿插，在这种骨架中原标记在 B 位的氧原子现占据 A 的位置——这在结晶化学中是一个独特的结构。

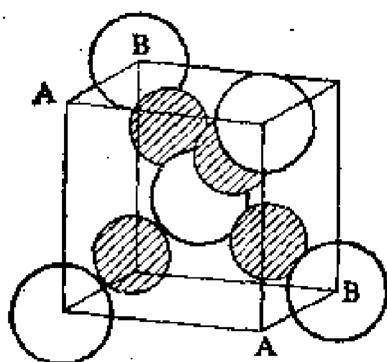


图 38.8. Cu_2O 的结构。在图示骨架中，还穿插着另一相同的骨架，即将图中的 A 位向后移动占据 B 位所形成的骨架

在常压下 Ag_2O 于 570K 就完全分解为银和氧气。它与水呈碱性反应；其溶解度虽小，但这与它的低晶格能是相符合的。Cu_2O 的热稳定性高得多，它的生成焓更负(ΔH_f 是 $-170kJ\cdot mol^{-1}$，而 Ag_2O 的ΔH_f 是 $-30kJ\cdot mol^{-1}$)，Cu_2O 的溶解度也低于 Ag_2O。

真正的氧化金(I)是否存在尚有怀疑，虽然其相应的硫化物已有报导。

氧化铜(II)可在空气或氧气中加热粉末状的铜或将淡篮色 $Cu(OH)_2$ 加热分解来制取，而 $Cu(OH)_2$ 是将 OH^-水溶液加到含有足量 NH_3 水(使 Cu^{2+}刚好溶解)的 Cu^{2+}溶液中制得。CuO的结构与 PdO 相似，配位比为 4:4，铜原子周围的键在同一平面上，而氧周围的铜原子则按正四面体排列。Cu—O距离为 195pm 表明共

价性结合的程度很大。

具有组成为 AgO 的化合物是用碱性 $S_2O_8^{2-}$ 处理 $AgNO_3$ 水溶液而得到的黑色沉淀物质。它没有顺磁性，所以并非真正的 Ag^{II} 化合物。经中子衍射研究表明它含有配位着两个氧原子的 Ag^{I} 和配位着四个氧原子的 Ag^{III}。这种化合物是一种半导体而且是一种强氧化剂。在 370KAgO 分解为 Ag_2O 和氧；AgO 能溶于 HNO_3 水溶液，并失去部分氧，所得溶液具有顺磁性，其中可能含有 Ag^{2+}。

将 OH^- 加入 $AuCl_4^-$ 水溶液中产生浅棕色沉淀，其组成为 $Au(OH)_3$，这种沉淀物在 420K 加热至恒重即转化成棕色 Au_2O_3。无水的 Au_2O_3 可溶于浓无机酸，也可溶于热的碱液中；从 Au_2O_3 与 KOH 水溶液中能结晶出黄色针状的 $KAuO_2 \cdot 3H_2O$。

38.9. 硫 化 物

黑色 Cu_2S 存在于辉铜矿中。它可用干燥 H_2S 通过 700K 的 Cu 而制得。硫化银(I)也是黑色的，也存在于自然界。它可以用多种方法制得。而最方便的方法是将 H_2S 通入 Ag^+ 溶液，将它沉淀出来。黑色的硫化金(I)的最好制法是通 H_2S 于酸化的 $Au(CN)_2^-$ 溶液。

以靛铜矿形式存在的 CuS 不是一个真正 Cu^{II} 化合物。其中三分之一的铜原子为排列成三角形的 S 原子所配位，三分之二的铜原子为按四面体排列的S原子所配位，而且三分之二的硫是以 S_2 基团存在的。当靛铜矿与硫一起加热时，可得到一种暗紫色化合物，其组成近似为 CuS_2，具有黄铁矿型结构。当将 H_2S 通入 Au_2Cl_6 乙醚溶液时可以制得硫化金(III)，它是黑色不溶于水的固体。

38.10. 其它非金属的二元化合物

氮化物 Cu_3N 可用加热 CuF_2 与 NH_3 制得。它具有一个反 ReO_3 型结构，其中 Cu—N 距离 190pm。它明显地是一个真正的

Cu^{I}化合物，与酸反应生成 Cu^{2+} 盐、NH_4^+ 盐和铜的沉淀：



$$2Cu_3N + 8H^+ \longrightarrow 2NH_4^+ + 3Cu^{2+} + 3Cu$$

还有一种爆炸性的叠氮化物CuN_3，它是在N_3^-离子存在下用HSO_3^-还原Cu^{2+}溶液而制得的。爆炸性的叠氮化银(I)可用联氨从$AgNO_3$溶液中沉淀出来。至于金的真正氮化物或叠氮化物是否存在还有些怀疑。NH_3与 $HAuCl_4$ 溶液反应而得到的灰色爆炸性化合物含有$Au_2O_3 \cdot 3NH_3$ 和 $HNAuCl \cdot NH_3$。

当 C_2H_2 通入Cu^+盐的氨水溶液时可得暗红色沉淀，它是爆炸性的固体 Cu_2C_2。同样，黄色的 Ag_2C_2 可用乙炔从 $AgNO_3$ 的氨水溶液中制出。这种干燥的固体在 400K 时猛烈地爆炸。

38.11. 含 氧 酸 盐

硫酸铜(I)是 Cu^{I} 唯一的离子型化合物。加热 Cu_2O 与硫酸二甲酯即可制得：



$$Cu_2O + Me_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + Me_2O$$

Cu_2SO_4 在水中立刻分解：



$$Cu_2SO_4 \longrightarrow Cu + CuSO_4$$

这个反应从Cu^+/Cu和 Cu^{2+}/Cu 电对的氧化还原电位是可以预料到的。然而，Cu^+ 可以通过络合物形成无色晶体$[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$而得到稳定。将乙醇加到溶有 Cu_2O 的硫酸铵和氨的水溶液中便可得到这种无色晶体。

五水合硫酸铜(II) $Cu(H_2O)_4SO_4 \cdot H_2O$ 中有四个水分子和来自两个 SO_4^{2-} 离子的两个氧原子排列在Cu^{2+}离子周围组成一个八面体。第五个水分子以氢键与氧原子结合。所有水分子和氢键的位置已由中子折射法确定。所有水分子的H—O—H角近似四面体角，O—H⋯O 角在 154—176°之间，O—S—O 角在 105—130° 之间，因此某些氢键被弯曲了，其中的一个被弯曲了多达 26°。相应的

含水氨络物 $Cu(NH_3)_4SO_4\cdot H_2O$ 是早已知道的，但它的五氨合物尚未发现其存在。

硝酸铜 (II) 的水合物有 $Cu(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2\cdot 9H_2O$，若脱水则生成碱式盐。铜与醋酸乙酯中的 N_2O_4 猛烈地反应，并能从溶液中结晶出固体 $Cu(NO_3)_2\cdot N_2O_4$。缓慢地加热蒸去 N_2O_4 便可剩下绿色挥发性的 $Cu(NO_3)_2$。这个化合物在蒸气中是单分子的，NO_3 根作为双齿配位体与铜原子配位。

银的最重要的可溶性盐是$AgNO_3$，它可用Ag溶于HNO_3中制取。直到 620K 它是稳定的，但是在700K时即分解为金属银、氮气、氮的氧化物和氧气。与卤化银不同，纯硝酸银是没有感光作用的。

一水醋酸铜(II)的磁性是有趣的，其磁矩随温度下降而减小，由于 Cu—Cu 的键能大约只有 $4kJ\cdot mol^{-1}$，可推想在抗磁的 d^{10} 构型和顺磁的 d^9 构型之间存在着一个随温度而改变的平衡。此化合物为二聚体的结构(图 38.9)，氧原子以正方棱锥体排列在两个铜原子的周围。图中展现了两个铜原子间的相互作用是由于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的面对面重叠。这种类型的键叫做 δ 键。虽然它与 σ 键和 π 键相比是极其微弱的，但能因自旋偶合而产生抗磁性。

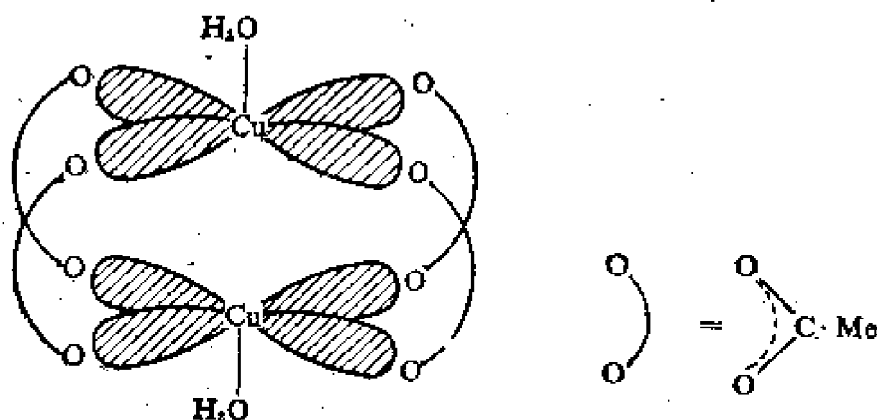


图 38.9、一水醋酸铜(II)的二聚物，图中说明了其间的 δ 键。

淡黄色的 Ag_2CO_3 能用碱金属的碳酸盐从 $AgNO_3$ 的水溶液中沉淀出来。与此相反，从Cu^{2+} 溶液中只能沉淀出碱式碳酸盐，这

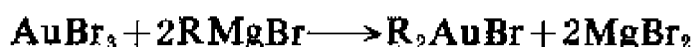
表明 Ag_2O 的碱性比 CuO 的强。

高氯酸银不仅容易潮解，而且很容易溶解，但它只形成一水化物。它也溶于苯和甲苯。从后者可重结晶出 $AgClO_4 \cdot C_7H_8$，根据在有机溶剂中的溶解度便认为高氯酸银具有共价性质是不可靠的。因为它在水中和硝基甲烷中都是显著电离的。

金的含氧酸盐是不常见的，较稳定的一种是黄色的 $Au_2(SeO_4)_3$，它可从金的热硒酸溶液中结晶而得到。

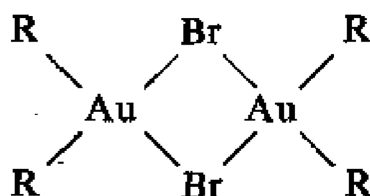
38.12. 有机金属化合物

金类似铂可形成多种σ键合的烷基衍生物，金的卤化物 $AuCl_3$ 和 $AuBr_3$ 与格氏试剂反应得到无色的固体 R_2AuX：



$$AuBr_3 + 2RMgBr \longrightarrow R_2AuBr + 2MgBr_2$$

这类化合物不溶于水，但溶于有机溶剂。其分子是具有卤桥的二聚体：

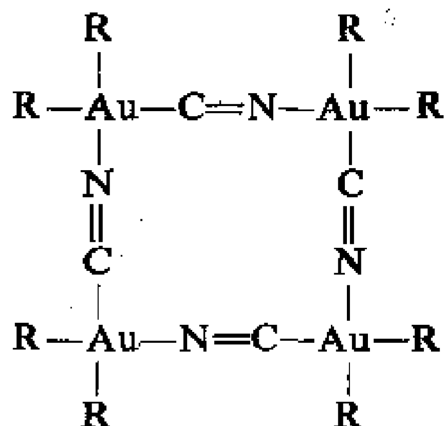


它们与卤素反应得到红色的一烷基衍生物：

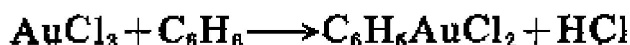


$$R_2AuBr + Br_2 \longrightarrow RAuBr_2 + RBr$$

相应的氰化物 R_2AuCN 为四聚体：



金的芳基化合物不能用格氏试剂来制得，但是其通式为$ArAuCl_2$的黄色固体可由$AuCl_3$溶于芳香烃中来制得。



$$AuCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5AuCl_2 + HCl$$

已知的银的烷基和芳基化合物热稳定性是很低的。一般的制备方法是在乙醇中用四烷基或四芳基铅处理$AgNO_3$:



$$Ag^+ + R_4Pb \longrightarrow R_3Pb^+ + RAg$$

38.13. 络 合 物

38.13.1. 正一价态

本族的三种金属都能形成含有直线形$M(NH_3)_2^+$离子的氨络物，并有类似的烷基胺和吡啶络合物。磷化氢以及膦和胂的取代物与本族金属的一卤化物反应而形成相当不稳定的络合物:



$$H_3PCuBr \quad Et_3PCuI \quad Et_3AsCuI$$

在苯中它们都是四聚体。对$[Et_3AsCuI]_4$结构的全面测定表明了它的结构基础是由铜和砷原子的四面体相互穿插而成(图38.10.)。

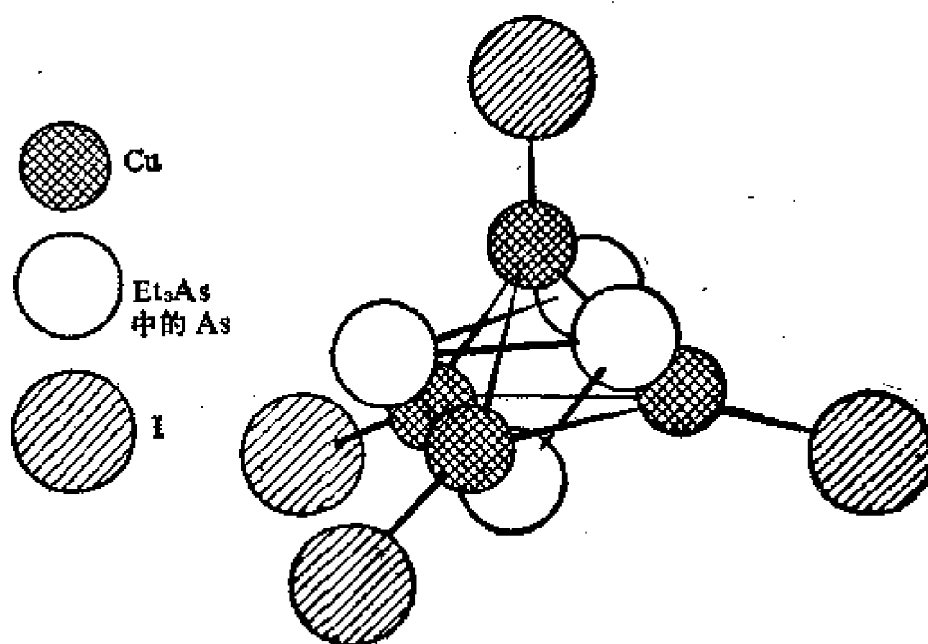
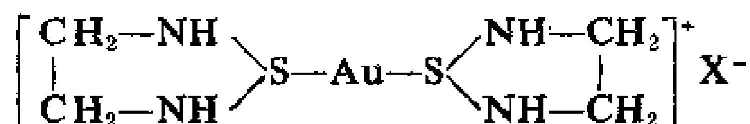


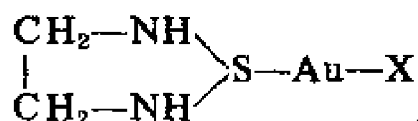
图38.10. $[Et_3AsCuI]_4$的结构

银的化合物与上述相似，但 Ph_3PAuCl 已证明是单分子的。

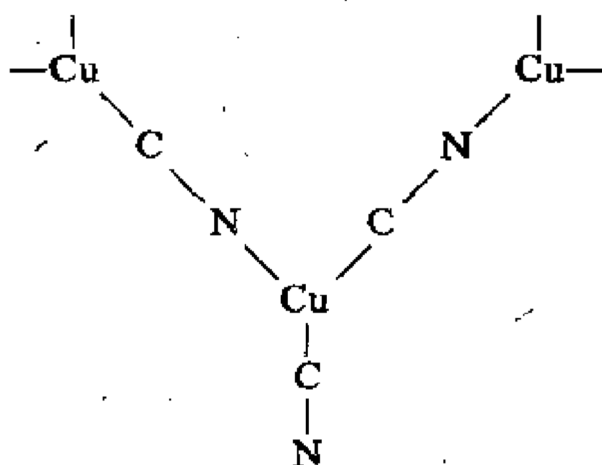
本族正一价金属与氧给予体组成的络合物很少，也不重要，但是却有许多与硫给予体组成的络合物。铜(I)形成的硫脲络合物中，每个铜原子可具有 1、2、3、和 4 个硫脲分子。银(I) 络合物与此相似。卤化金(I) 与乙撑硫脲形成两类化合物：盐型化合物



和共价型化合物



本族正一价金属形成的氰根络合物的实验式为 $M(CN)_2^-$。银和金的氰根络合物是单分子的，但已证明 $KCu(CN)_2$ 中含有螺旋状的聚合离子：



铜(I)氨络合物与炔烃反应而产生黄色的或红色的聚合物，在这种聚合物中，每个 RC≡CCu 单元中的铜原子以 π 键与另一个 —C≡C— 键相连。铜(I) 氨络合物和氰铜 (I) 酸盐都能吸收一氧化碳。

38.13.2. 正二价态

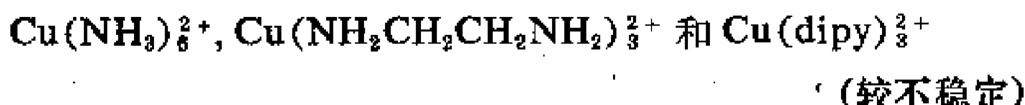
铜(II) 与含氮配位体形成许多络合物。其四配位络合物通常

比六配位的要稳定得多，虽然许多六配位络合物也是存在的：



$Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$ 和 $Cu(dipy)_2^{2+}$

（很稳定）



$Cu(NH_3)_6^{2+}$, $Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3^{2+}$ 和 $Cu(dipy)_3^{2+}$

（较不稳定）

氨基醋酸与铜(II)盐反应得到平面正方形的二氨基醋酸铜$(NH_2CH_2CO_2)_2Cu$，它是同时通过氧原子和氮原子而配位的。也有许多Cu(II) 的络合物是以氧原子作为给予体而螯合的。例如 β-二酮、β-酮酯、邻苯二酚和水杨酸。

工艺上感兴趣的铜化合物中，酞菁铜(II) 的衍生物特别引人注意。其母体化合物(图 38.11)是通过加热 Cu^{2+} 盐与酞酐和尿素制得的。染料工艺学家已从酞菁铜(II) 衍生物得到一系列有显著光泽的和不褪色的蓝色和绿色颜料。从分子的大小来考虑，酞菁铜对热是很稳定的，在 800K 以下观察不到它的热分解。最熟悉的 Ag^{II} 络合物是在含氮配位体如吡啶和联吡啶的存在下用过硫酸盐来氧化Ag^+而制得的。如 $Ag(py)_4S_2O_8$ 它与Cu^{II}的相类似化合

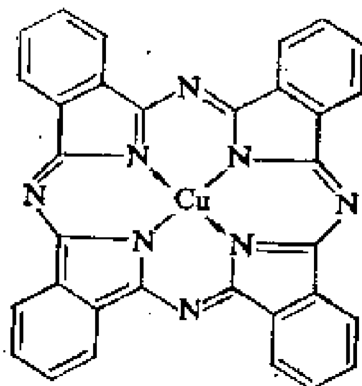


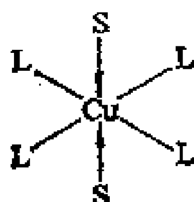
图 38.11. 酞菁铜(II)

物是类质同晶的，已知后者是平面正方形的对称结构。金(II)的络合物尚未发现有存在。

38.13.2.1. 溶剂对铜(II)络合物光谱的影响

可认为正二价铜(d^9) 是形成平面正方形的络合物。在这种络

合物中，单个电子占有 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。当另有可利用的配位体时，它们将占据第五和第六配位的位置。但是因为 dz^2 轨道已占有一对电子，这两个配位体不如平面上的配位体那么靠近中心，这样的络合物就成为畸形八面体的。在溶液中化合物两顶点的位置能被溶剂分子所占据：



溶剂的碱性越强，所产生的配位场也越强。

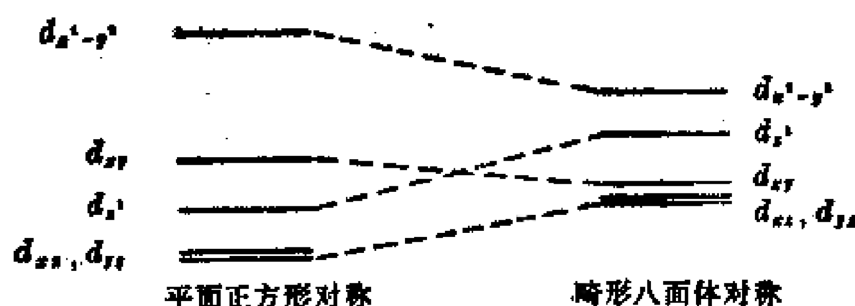


图 38.12. 由平面正方形对称转变成畸形八面体对称时的能级变化

图 38.12. 中左边所示的是 d^9 体系的平面正方形结构的能级图。当溶剂分子靠近 Cu 原子，其 d_{z^2}、d_{xz} 和 d_{yz} 轨道能量增加，同时因在 xy 平面上的配位体离铜更远，使 $d_{x^2-y^2}$ 和 dxy 能量降低（图的右边），这种影响的程度与溶剂的特性有关。

乙酰丙酮络铜(II)的吸收光谱随溶剂的变化(表38.4)说明了上述论点，当溶剂的碱性越强，$d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 跃迁包含的能量变化就越小，$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 跃迁也是如此。但是，$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 跃迁能量几乎不变。然而通过轨道跃迁来进行吸收带的鉴定很少像 d^9 的情况那么简单。

表 38.4 溶剂对 $Cu(acac)_2$ 光谱的影响

波数/cm^{-1}	跃 迁	二噁烷	戊醇	吡啶	哌啶
ν_1	$d_{xz}, d_{yz} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$	17500	17100	15900	15100
ν_2	$d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$	15100	15200	14800	14800
ν_3	$d_{z^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$	13500	13000	12100	11300

38.13.3. 正三价态

铜(III)是少见的，但它出现在 K_3CuF_6 和蓝灰色的抗磁性的 $KCuO_2$ 中，后者可从氧中加热 CuO 和 KO_2 而得到。银(III)存在于抗磁性的 $KAgF_4$ 中，这种物质可以通过 $AgNO_3$ 和 KCl 与氟一起加热制得。Ag(III)也存在于含有 $Ag(IO_6)_2^{7-}$ 的高碘酸盐络合物中，这种络合物可通过煮沸 Ag_2O 与 IO_4^- 和 OH^- 水溶液来制取。Ag(III)也有含 $Ag(TeO_6)_2^{9-}$ 的络合物，它是用 $S_2O_8^{2-}$ 在 OH^- 和 TeO_2 存在下氧化 Ag^+ 制得的。

金(III)的络合物比 Cu(III)和 Ag(III)的络合物常见。它的配位数为四、五和六的络合物分别存在于 $[Au(diars)_2]^{3+}$、$[Au(diars)_2I]^{2+}$ 和 $[Au(diars)_2I_2]^+$ 中。它与氮、磷、砷和硫等给予体的螯合物特别重要。

进修读物

C. C. Addison and N. Logan, Anhydrous metal nitrates, Adv. Inorg. and Radiochem., 6 (1964) 73.

J. A. McMillan, Higher oxidation states of silver, Chem. Rev., 62 (1962) 65.

B. R. James and R. J. P. Williams, Oxidation-reduction potentials of cupric compounds, J. Chem. Ed., 38 (1961) 2007.

B. Armer and H. Schmidbaur, Organogold chemistry, Angew. Chem. Internant Ed., 9 (1970) 101.

J. V. Huxley, Recent developments in copper production, Ed Chem., 10 (1973) 94.

A. G. Massey, N. R. Thompson, B. F. G. Johnson and R. Davis, The chemistry of copper, silver and gold, Pergamon, Oxford, 1975.

第三十九章　锌、镉和汞(IIB族)

39.1. 元　　素

Zn、Cd和Hg原子的电子构型为$(n-1)d^{10}ns^2$，与紧靠它们前面的过渡金属不同，不能形成d层不满的离子。然而，Zn、Cd和Hg可以形成某些络合物，特别是与氨、硫、氧和卤素等给予体，这与前面的d区金属相似。但这些元素的$d\pi$键合的可能性是很小的，并且不与CO、NO和烯烃形成络合物。

表39.1　Zn、Cd和Hg原子的性质

	Zn	Cd	Hg
Z	30	48	80
电子构型	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	906	867	1008
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	1729	1624	1800
金属半径/pm	138	154	157
共价半径/pm	131	148	149
$r_{M^{2+}}$/pm	74	97	110

Zn、Cd和Hg的金属半径(表39.1)比前面的过渡金属稍大，显然是由于只有s电子参与了金属键的形成。它们的单键共价半径也较大。Zn、Cd和Hg的M^{2+}离子的体积相差很大，$r_{Zn^{2+}}$比$r_{Hg^{2+}}$小得多。Hg的第一、第二电离能非常高，且因为它的正二价离子大而水合能小，其标准电极电位E^0，Hg^{2+}/Hg(表39.2.)比Zn和Cd的数值要正得多。因此，汞是一种贵金属，而汞的两个同族元素却能从稀酸中放出氢。

表 39.2 Zn、Cd 和 Hg 的物理性质和电极电位

	Zn	Cd	Hg
$\rho/g\cdot Cm^{-3}$	7.1	8.6	13.6
$m.p./K$	692	594	234
$b.p./K$	1180	1041	630
$E^0, M^{2+}/M/V$	−0.763	−0.402	+0.854
$E^0, M_2^{2+}/M/V$			+0.789

39.2. 物 理 性 质

在固态时，本族元素没有典型金属特有的那种密堆积结构，Zn 和 Cd 为畸变的 h.c.p. 结构，在这种结构中原子的层间距离比理想的约大 15%，而固态汞则为更加畸变的六方晶型。因此这些金属的密度比相应的 IB 族金属要小。它们的熔点显著地低，沸点也很低。再者，它们在固态时金属的抗张强度比 d 区金属要低。

39.3. 化 学 性 质

由于 Zn、Cd 和 Hg 的气化焓小(图 27.3.)，因此 Zn 和 Cd比 Cu 和 Ag 更容易形成水合离子。这两种金属易溶于非氧化性酸，而且在加热时能直接与氧、硫、磷和卤素化合。锌不像它的较重的

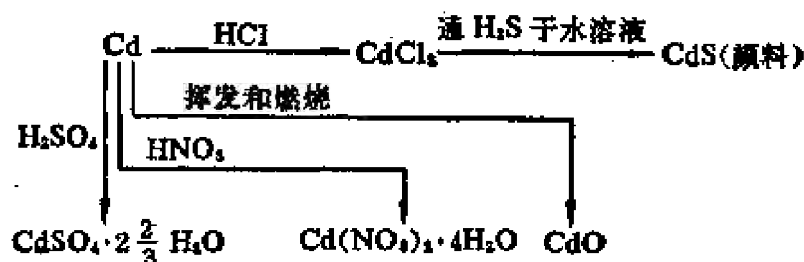


图 39.1. Cd 的化学简图

同族元素，它可溶于强碱水溶液，固态时的锌酸盐如 $Na_2Zn(OH)_4$ 可从溶液中结晶出来。在与酸的反应方面 Hg 与 Cu 和 Ag 相似，只能溶于氧化性酸。在 620K 时汞与氧化合较慢，而在 670K 时所

生成的 HgO 又分解了。可是汞与硫和卤素很容易反应。这三种金属都能形成合金，其中很多在工程上是很重要的。其它金属在汞中的溶液叫汞齐，有时确实形成了具有一定化学组成的化合物如 $NaHg_2$。

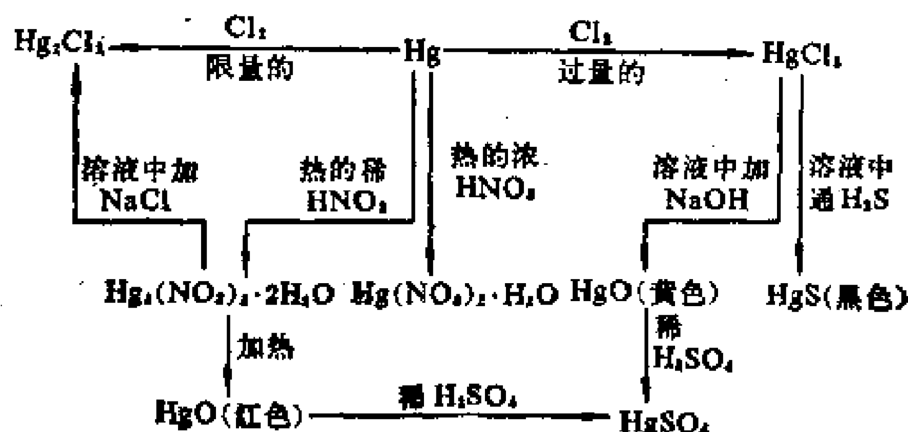


图 39.2. Hg 的化学简图

39.4. 氧 化 态

Zn 和 Cd 唯一重要的氧化态为 +2，尽管在固态 $Cd_2(AlCl_4)_2$ 中已证明含有 Cd_2^{2+} 离子。$Cd_2(AlCl_4)_2$ 可从 Cd 和 $CdCl_2$ 溶于熔融 $NaAlCl_4$ 的溶液中分离出来，它的拉曼(Raman)光谱表明有 —Cd—Cd 键其 $\nu = 183 \pm 3cm^{-1}$、$k = 111N \cdot m^{-1}$。汞(I)化合物含有 Hg_2^{2+} 离子，例如 $Hg_2(NO_3)_2$ 和 $Hg_2(ClO_4)_2$，它们可用汞还原相应的 Hg^{2+} 化合物的水溶液来制取。对于如下反应

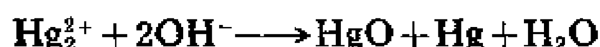


$$Hg^{2+}(aq) + Hg(l) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$$

其平衡常数在 298K 大约是 160，它与 $Hg^{2+}aq$ 的浓度无关。难溶的 Hg^{I} 的卤化物，卤酸盐和硫酸盐可以用硝酸亚汞或高氯酸亚汞的水溶液以沉淀反应来制取。从 X 射线分析，拉曼光谱和磁化率的测定证明了汞 (I) 离子总是 $Hg—Hg^{2+}$，其键长可从固态 Hg_2F_2 中的 243pm 到 Hg_2I_2 中的 269pm，Hg—Hg 键的力常数大

约是 168N·m⁻¹。从上述 Hg^{2+}(aq)和 Hg 之间的反应平衡常数与浓度无关这一事实本身就表明了每一个参加反应的 Hg^{2+} 离子只生成一个 Hg_2^{2+} 离子而不是生成两个 Hg^{+} 离子。

要制备正一价汞的氧化物、硫化物或氰化物是不可能的。想要沉淀这些化合物，但总是形成 Hg^{II} 化合物和金属汞：



$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \longrightarrow HgO + Hg + H_2O$$

汞(II)以简单的正二价离子 Hg^{2+} 存在于它的离子化合物中。

39.5. 存在、提取和用途

39.5.1. 锌

元素锌(占岩石圈的 0.02%)主要以硫化物的形式存在，这种硫化物有两种类型：较常见的是立方闪锌矿，不太常见的是六方纤维锌矿。铁和镉几乎都是作为替代型杂质而存在于锌矿中，而这些锌矿也起了用来富集一些较希有的元素如铟、锗和镓的作用。菱锌矿(碳酸锌)是工业用锌的另一重要来源。锌的矿物用选择沉淀或泡沫浮选富集后进行焙烧，将所得的 ZnO 用无烟煤或焦炭大约在 1400K 下进行还原，然后把逸出的锌蒸气凝结即得到固态锌。金属锌也能用电解法来提取，从 ZnO 制得的 $ZnSO_4$ 溶液作电解液，铝作阴极，铅作阳极。然而最纯粹的锌最好用区域精炼法制备。

全世界锌的产量大约是每年 500 万吨，其中约三分之一用于钢铁镀锌。锌合金如黄铜在工业上也是很重要的。有一种新研制出来的合金，含锌 80%、铝 20%，是有发展前途的。它在 540K 时变为超塑性的，可以压成各种复杂的形状，而它在常温时的硬度和强度可以与钢相比拟，这种合金特别适于作车体材料。

39.5.2. 镉

镉是希有元素(占地壳的 2×10^{-5}%)，且全由锌矿得到。硫镉

矿 CdS 很分散，因而没有开采价值。镉在粗制锌中含量可以达到 0.5%，由于它的沸点低，可用蒸馏法将它分离出来。也可以从 Zn^{2+}、Cd^{2+} 溶液中加入锌粉沉淀出镉。镉用于电镀、某些轴承金属和易熔合金等方面。由于 ^{113}Cd 有特别高的热中子捕获截面，所以镉还用作核反应器的控制棒。

39.5.3. 汞

汞（占岩石圈的 $5\times10^{-5}\%$）只有一种重要的矿物，这就是红色菱形的辰砂 HgS。这种矿物经碾碎，并用选择洗涤和浮选进行富集，然后在 900K 时于空气中焙烧，逸出的汞蒸气经凝结而成液态汞。



$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

世界上汞的年产量约 8000 吨，用于汞蒸气灯及多种科学设备如温度计、测量仪器、扩散泵和继电器。

39.6. 卤化物和含卤络合物

用 HF 处理锌或镉的碳酸盐所生成的水合物在真空中脱水就得到锌和镉的氟化物。它们是高熔点、较难溶的离子化合物。ZnF_2 为金红石型结构，而 CdF_2 为萤石型结构。由于 Cd^{2+} 离子较大可形成 8:4 配位。锌和镉的其它二卤化物熔点很低，易溶于水，它们都具有层状晶格。锌的卤化物中锌原子是四配位的，而镉的卤化物中镉原子是六配位的。本族金属的无水氯化物可用干燥 HCl 通过热的金属制得，而溴化物与碘化物可以由单质直接反应来制取。无水 $ZnCl_2$ 结晶有三种不同的变体 α、β 和 γ，其中 Zn—Cl 的距离依次为 234、231 和 227pm，但在所有三种变体中氯原子都是四面体地配位于锌原子。

已知有 M^IZnX_3 和 $M^I_2ZnX_4$ 型的络合卤化物（X＝F、Cl 和 Br），也有 $M^I_3ZnCl_5$ 型的。化合物 M^IZnF_3 不含有 ZnF_3^- 离子，它

表 39.3　卤化镉^{II}的物理性质

	CdF_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdI_2
m.p./K	1383	841	840	660
$\Delta H_{熔化}$/kJ·mol^{-1}	22.7	22.3	20.9	33.0
溶解度 w/w 298K	0.045	1.40	1.15	0.86
晶型	萤石型 ⟵	—— 层状	——	⟶

或者具有纯粹钙钛矿型结构（图 7.27）或者稍微有所变形。然而 $M^I_2ZnF_4$ 和所有氯化物和溴化物确实含有络离子。锌的含碘络合物的稳定常数小，因而其固体还没有分离出来。

用 HF 处理 Hg_2CO_3 可制取 Hg_2F_2。它在水中明显地溶解，故不象别的卤化汞(I)那样能由 $Hg_2(NO_3)_2$ 溶液用沉淀反应来制取。用 F_2 与 $HgCl_2$ 反应制得的离子化合物 HgF_2 为萤石型结构，能强烈地水解。然而氯化汞(II) 的共价性占优势，它的固体含有线形的 Cl—Hg—Cl 分子。与 $HgCl_2$ 一样。溴化汞和碘化汞是低熔点固体，但它们具有层状晶格而且难溶得多。有剧毒并带有腐蚀性的无色 $HgCl_2$ 是用氯与金属反应而制得的。无色 $HgBr_2$ 和红色 HgI_2 在水中很难溶解，它们可从水溶液中沉淀出来。

Cd^{II} 和 Hg^{II} 与卤化物形成络阴离子，它们具有软酸的特征，这从热力学稳定性由含氯络离子到含碘络离子依次递增这一事实就得到证明(表 39.4)。

表 39.4　汞(II)的含卤络合物的热力学稳定性

体　系	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
Hg^{2+}/F^-	1.03	—	—	—
Hg^{2+}/Cl^-	6.74	6.48	0.85	1.00
Hg^{2+}/Br^-	9.05	8.28	2.41	1.26
Hg^{2+}/I^-	12.87	10.95	3.67	2.37

卤化镉在浓的水溶液中形成自身络合物。希托尔夫(Hittorf)

曾注意到在电解 CdI_2 水溶液时镉的迁移数反常，这种现象是由于下列平衡所引起：



$$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + CdI_4^{2-}$$

CdI_4^{2-} 和 $CdBr_4^{2-}$ 的拉曼光谱与四面体分子 $SnBr_4$ 的光谱相似。

HgI_4^{2-} 离子的热力学稳定性极大，这可由它在极强的碱性水溶液（奈斯勒(Nessler)试剂）中也不产生沉淀的这一事实得到说明。碘化物水溶液能溶解 HgO：



$$HgO + 3I^- + H_2O \longrightarrow HgI_3^- + 2OH^-$$



$$HgO + 4I^- + H_2O \longrightarrow HgI_4^- + 3OH^-$$

Hg^{II} 的含氯络合物的结构是有趣的。它们的阴离子通常含有变形的 $HgCl_6$ 八面体，并连接成带状和层状。

39.7. 氧化物和氢氧化物

39.7.1. 锌

氧化锌存在于红锌矿中，它具有纤维锌矿型结构。但在工业上氧化锌是用金属锌在空气中燃烧来制取的。氧化锌大量地用作橡胶的填料和颜料（中国白）。ZnO 是一种具有 $316kJ \cdot mol^{-1}$ 禁带宽度的本征半导体，但在锌蒸气中加热时固体 ZnO 便成为一种金属过剩的 n 型半导体，其禁带宽度只有 $5\ kJ \cdot mol^{-1}$。X 射线分析证明它含有过量锌原子，这些掺杂的晶体因含锌的比例不同可呈黄色、绿色或棕色。

将 OH^- 水溶液加到 Zn^{2+} 离子溶液中便产生各种晶型的 $Zn(OH)_2$，各晶型的比值取决于浓度、pH 值和温度。在 312K 以下时，六种晶型中只有 ϵ 型与水接触时稳定。在 1150K 时加热，它便完全转变为 ZnO。它很容易溶于稀无机酸和碱的水溶液。分析结果证实在碱溶液中存在着为 $Zn(OH)_3^-$ 和 $Zn(OH)_4^-$ 一类离子。氨溶液也能溶解 $Zn(OH)_2$：



$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

39.7.2. 镉

$CdCO_3$ 或 $Cd(NO_3)_2$ 经加热分解可得到一种棕色氧化镉粉末，但在氧中强烈灼烧就变成深红色的立方晶体。它是 NaCl 型结构，这是 Cd^{II} 趋向于八面体配位的一个例子，而 Zn^{II} 则通常为四面体配位的。

将 OH^- 水溶液加到 Cd^{2+} 离子的溶液中就沉淀出白色的 $Cd(OH)_2$。它与 CdI_2 类似，是层状结构的固体，能溶于稀酸和 NH_4Cl 溶液，但是在 OH^- 溶液中只能微溶。这就是说事实上它的碱性比 $Zn(OH)_2$ 强。在 470K 固体 $Cd(OH)_2$ 分解为 CdO。

39.7.3. 汞

制取正常的斜方晶型 HgO 时可将 OH^- 加入冷的 $Hg(NO_3)_2$ 溶液中，得出的沉淀是黄色的，或者将热的 Na_2CO_3 水溶液加入 $Hg(NO_3)_2$ 溶液中，得出的沉淀是红色的。红色 HgO 的 X 射线衍射图和黄色的相同，但含有较大的结晶。硝酸汞高温热分解的产物也是红色的。HgO 的六方晶型变体是用 OH^- 从含有微过量 I^- 的 K_2HgI_4 溶液中沉淀出来的。通常得到微小的红色晶体，但也有一种分散得更细的黄色变体。斜方 HgO 和六方 HgO 都是以 Hg—O—Hg—O—Hg 链为基础，不过前者的这些链是在同一平面上，而后者的链则为螺旋状。氢氧化汞(II)和氧化汞(I)的存在都没有得到证实。

39.8. 硫 化 物

39.8.1. 锌

硫化锌主要存在闪锌矿中，而六方纤维锌矿是较稀少的。将硫化铵加到 Zn^{2+} 溶液中沉淀出的白色硫化锌是无定形的，而且较易溶于稀的无机酸中，并逐渐变成一种较难溶的物质。它在一

定压力下和 H_2S 水溶液一起加热时得到闪锌矿型结构的 ZnS，而和 H_2S 气体一起加热则得到纤维锌矿型结构的 ZnS。

39.8.2. 镉

硫化镉存在于硫镉矿中。将氧化镉和硫加热所得到的硫化镉是纤维锌矿型，但是将 H_2S 加到弱酸性的 Cd^{2+} 溶液中得到的沉淀物是闪锌矿型结构。

39.8.3. 汞

HgS 的稳定变体，辰砂矿，与六方晶型 HgO 是同结构的。在 Hg—S—Hg 键中，键长为 236pm，等于单键共价半径之和，每个 Hg 原子还和另外两对 S 原子相邻，距离分别为 310 和 330 pm。S 原子在 Hg 原子周围形成了畸变八面体。从溶液中沉淀的黑色 HgS 是具有闪锌矿型结构的亚稳型。黑辰砂矿也是闪锌矿型结构。和辰砂相比，黑辰砂更不常见。

39.9. 汞-氮化合物

汞与氮既能以配位键结合也能直接以共价键结合。氯化汞(II)与气态氨反应产生"可熔性白色沉淀:



$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2Cl_2$$

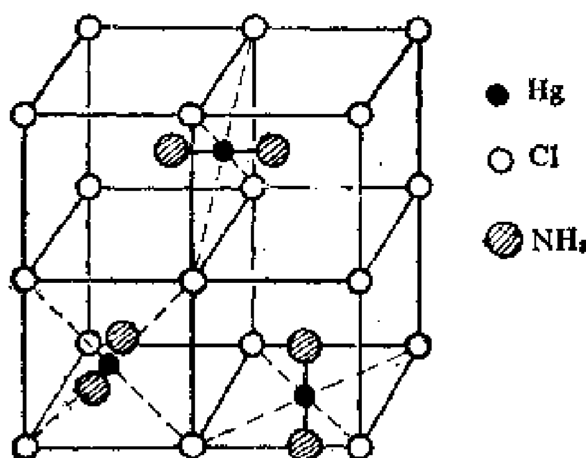


图 39.3. 在"可熔性白色沉淀"$Hg(NH_3)_2Cl_2$ 中，$Hg(NH_3)_2^{2+}$ 离子的无规则排列。

$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$离子排列在 Cl^- 离子组成的立方体的面心，而这络离子的轴是沿着晶体 a、b 和 c 轴无规则排列的。晶体中含 $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$离子(图 39.3)。

用氨水处理 $HgCl_2$，产生"不熔性白色沉淀"$HgNH_2Cl$。它具有斜方晶形结构，含有无限长的$[—Hg—NH_2—]^+$链，链间并夹有 Cl^-离子 (图 39.4)。它的不熔性和低溶解度都是由于链状结构所引起的。

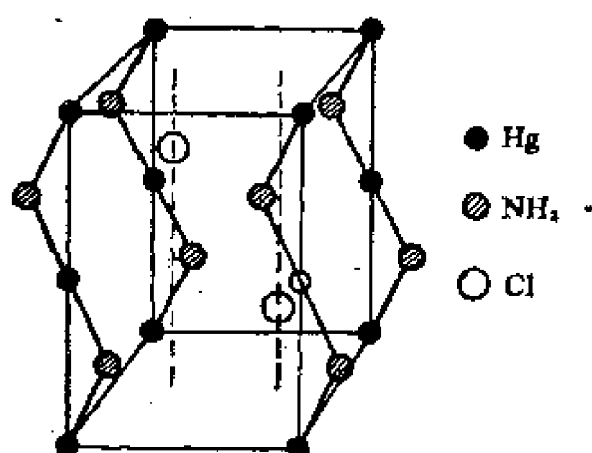


图 39.4 表示"不熔性白色沉淀"$HgNH_2Cl$ 的斜方晶胞，其中有$(—Hg—NH_2—)_n$锯齿形链。

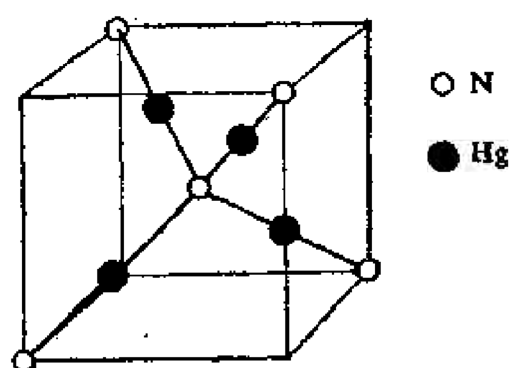


图 39.5 在米隆碱 $Hg_2NOH·2H_2O$ 中 Hg_2N^+ 网络的排列。

当 HgO 与氨水一起加热时，则产生米隆碱(Millon's base) $Hg_2NOH·2H_2O$。它含有方石英型的 Hg_2N^+的网络结构，并通过离子键、氢键和色散力将 OH^-离子和水分子吸引在网络结构中(图 39.5)。

在所有这些化合物中 Hg—N 距离是相同的(206pm)。相应于米隆碱的碘化物 $Hg_2NI·H_2O$ 是奈斯勒试剂与氨反应产生的沉淀物。在这些化合物中氮原子用 sp^3 杂化轨道，Hg 的两键在同一直线上可能涉及 sp 杂化。

当氨与 $Hg(ClO_4)_2$ 反应时，生成四氨络物，它的离子性比 $HgCl_2$ 强得多。在这种络合物中氮和汞之间以配位键结合:



$$Hg(ClO_4)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Hg(NH_3)_4]^{2+}(ClO_4)_2^-$$

汞(I)化合物与氨水反应而产生游离的汞和氨络物，这种氨络物与在同样条件下由相应的汞(II)化合物所生成的氨络物是一样的。Hg_2Cl_2与氨水反应而产生黑色沉淀，它是分散得很细的汞和不熔性的白色沉淀的混合物。

39.10. 含氧酸盐

Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的含氧酸盐与 Mg^{2+} 的含氧酸盐在溶解度、水合程度和结晶型式等方面都是类似的。如 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 是同晶型的。然而，Zn^{2+}和 Cd^{2+}的含氧酸盐的热稳定性比镁盐要小得多，$ZnCO_3$ 在 570K 时就能转化为 ZnO 和 CO_2，$Zn(NO_3)_2$ 在 410K 时就变成 ZnO、N_2O_4 及 O_2，即使是硫酸锌在 1000K 以上时也要分解。Cd^{2+}和 Hg_2^{2+}及 Hg^{2+} 的含氧酸盐加热时也都容易分解。本族中热稳定性最好的一种含氧酸盐就是焦磷酸锌 $Zn_2P_2O_7$，锌的重量分析就用到它。

硫酸镉形成一种水合物 $CdSO_4 \cdot 2\frac{2}{3}H_2O$，它的结构很有趣，其中有两种处境稍微不同的 Cd^{2+}离子，它们都被两个 H_2O 分子和四个硫酸根离子的四个氧原子所组成的近似的八面体所包围。从结晶学来说有四种非等同的水分子，其中四分之三和 Cd^{2+}离子连接，四分之一与另外两个水分子以及两个硫酸根离子的氧原子相邻。

在低压下蒸馏醋酸锌时，即形成碱式醋酸锌：



$$Zn_4O(OCOCH_3)_6$$

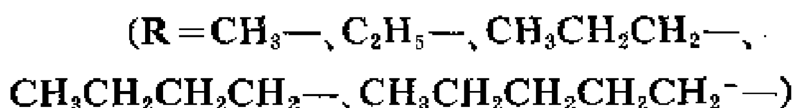
它与铍的醋酸盐同晶型。但不像 Be 盐那样，它很容易水解，可能因 Zn^{II} 很容易与两个 H_2O 分子配位，所以它的配位数升高，而氧原子围绕在 Be^{II} 周围的配位数都不超过四。

39.11. 有机金属化合物

用适当的烷基碘在高压釜中于 420K 下处理金属锌(用锌-铜偶更好)能制得二烷基锌:



$$2Zn + 2RI \longrightarrow ZnR_2 + ZnI_2$$



$$(R = CH_3—、C_2H_5—、CH_3CH_2CH_2—、CH_3CH_2CH_2CH_2—、CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2—)$$

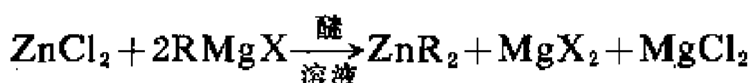
其它的制备方法有:



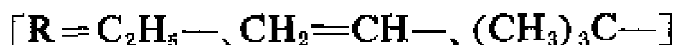
$$ZnCl_2 + 2LiR \xrightarrow[\text{溶液}]{\text{醚}} ZnR_2 + 2LiCl$$



$$(R = C_6H_5—、C_{10}H_7—、C_6F_5—)$$



$$ZnCl_2 + 2RMgX \xrightarrow[\text{溶液}]{\text{醚}} ZnR_2 + MgX_2 + MgCl_2$$



$$[R = C_2H_5—、CH_2{=}CH—、(CH_3)_3C—]$$



$$Zn + HgR_2 \longrightarrow ZnR_2 + Hg$$



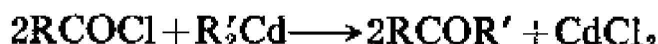
$$(R = CH_3—、(CH_3)_2CHCH_2—、\text{对-}C_6H_4F—)$$

二甲基锌和二乙基锌为挥发性液体,在没有空气存在时,经蒸馏也不会发生变化,但是有空气存在时,立即被氧化。这两种化合物在蒸气状态和在苯溶液中都是单分子,X射线分析表明 $ZnMe_2$ 是按 C—Zn—C 线形排列的。锌的二芳基化合物是白色结晶固体,Ph_2Zn 在 330K 熔化。

有机锌日益重要的用途是作为聚合反应的催化剂。例如在 $TiCl_4$ 存在下,二乙基锌能促进乙烯、丙烯、丁二烯和异戊间二烯的聚合作用。

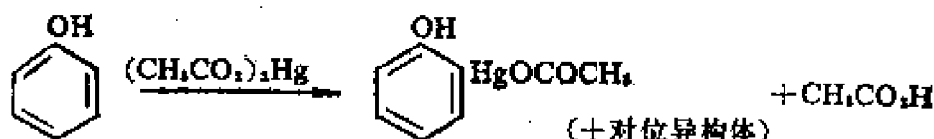
烷基镉最好的制法是在乙醚中用格林尼亚(Grignard)试剂处理 $CdBr_2$,芳基镉是在乙醚中用芳基锂来处理 $CdBr_2$。二烷基镉的挥发性和活性比相应的锌化合物为低。因此,在空气中它们通常不燃烧,与水和乙醇的反应也较温和。它们与酰基氯反应生

成酮——这是一种有用的合成方法:

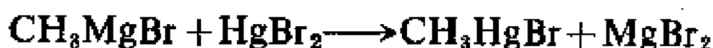


$$2RCOCl + R'_2Cd \longrightarrow 2RCOR' + CdCl_2$$

虽然有机汞化合物对空气和水是稳定的，但是对于某些金属有足够的活性，这一点对合成这些金属的有机化合物有重要意义。汞-碳键是较弱的一种键（~65kJ·mol⁻¹）。对氧缺乏反应活泼性可能主要是由于 Hg—O 键弱的缘故。实际上，有机汞化合物能用汞—氧化合物例如碱式盐来处理芳香族化合物以及烯烃和炔烃来制取。这样的汞化过程用于苯衍生物特别容易进行:



烷基汞以及卤化烷基汞可用格林尼亚试剂在乙醚中处理溴化汞(II)来制取:



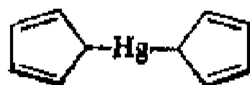
$$CH_3MgBr + HgBr_2 \longrightarrow CH_3HgBr + MgBr_2$$



$$CH_3HgBr + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3HgCH_3 + MgBr_2$$

卤化烷基汞是明显地具有线形排列 C—Hg—X 特征的化合物。二甲基汞(*b.p.* 365K)与二乙基汞(*b.p.* 432K)在蒸气状态时都为单分子。

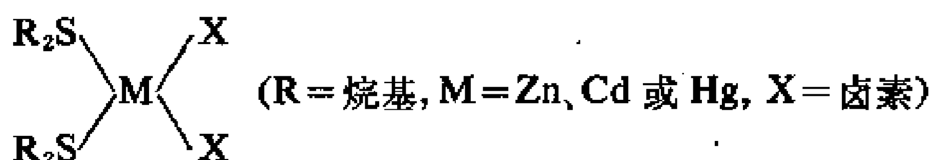
虽然锌和汞都形成茂基化合物，但是它们的性质是极不相同的。用 C_5H_5Na 与 $ZnCl_2$ 在醚中反应所制出的二茂锌的产率很低。它对空气敏感，很快被水解，而且是微溶于有机溶剂。从它的红外光谱与二茂镁相似，就可看出二茂锌也是夹心结构。在这种结构中主要是离子键。由 C_5H_5Na 和 $HgCl_2$ 在四氢呋喃中可制得二茂汞。它对水稳定、可溶于大多数有机溶剂中，而且可形成狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)加合物。汞原子与茂基之间显示了 σ 键合:



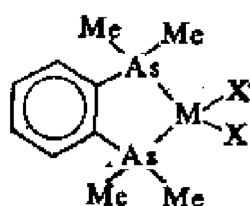
39.12. 络 合 物

Zn^{2+}离子是一种比Cd^{2+}和Hg^{2+}更为硬的酸，与Mg^{2+}相似，Zn^{2+}和含氧给予体如β-二酮也能形成牢固的络合物，在这些络合物中Zn一般是四面体配位的，但也存在别的排列。一水合乙酰丙酮络锌$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$含有五配位的锌，氧原子位于畸变的三角双锥体的角顶上，环绕在锌原子周围。锌的六配位络合物不常见，一个有趣的例子是硫酸根络锌酸肼$(N_2H_5)_2Zn(SO_4)_2$。在固态时Zn被每个阳离子中的一个N原子所配位并与作为双齿配位体的SO_4根进行双配位。

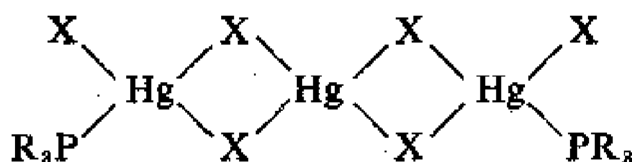
镉(II)，特别是汞(II)，为比Zn^{2+}软的酸、因而使它们与硫和磷所形成的键比它们与氧和氮形成的键强些。然而这三种金属的二卤化物与硫醚都能形成加成化合物：



锌、镉和汞的二卤化物，除氟化物外，都与邻-苯撑双(二甲基胂)形成络合物。它们都是非电解质、其中金属原子被两个砷原子和两个卤素原子按四面体配位着：



二卤化汞与带取代基的膦和胂也形成桥联结构，例如：



这三种金属的盐类都能形成氨络物，主要是四面体形络阴离子$M(NH_3)_4^{2+}$，但是除此之外，汞(II)盐还能形成线形二氨络物，锌和镉能形成八面体形的六氨络物$[M(NH_3)_6]^{2+}$。然而乙二胺可与所有这三种金属产生八面体形的$[Men_3]^{2+}$离子。

Hg_2^{2+}离子很难形成络合物，这可能是因为Hg^{2+}离子与大多数给予体形成的键比较强，以致Hg_2^{2+}发生歧化反应，因此汞(I)和配位体之间的反应产物是汞(II)络合物和金属汞。但 Hg(I)与苯胺产生的$[Hg_2(NH_2Ph)_2]^{2+}$离子却是相当稳定的。

进修读物

H. L. Roberts, Some general aspects of mercury chemistry, Adv. Inorg. and Radiochem., 11 (1968) 309.

D. Breitinger and K. Brodersen, Development of and problems in the chemistry of mercury-nitrogen compounds, Angew. Chem. Internat. Ed., 9 (1970) 357.

W. N. Lipscomb, Structures of mercury-nitrogen compounds, Anal. Chem., 25 (1953) 737.

D. H. Klein, Some general and analytical aspects of environmental mercury contamination, J. Chem. Ed., 49 (192) 7.

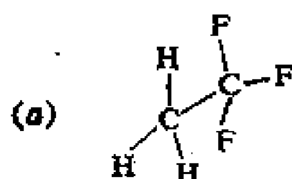
B. J. Aylett, The chemistry of zinc, cadmium, and mercury, Pergamon, Oxford, 1975.

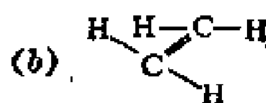
习　　题

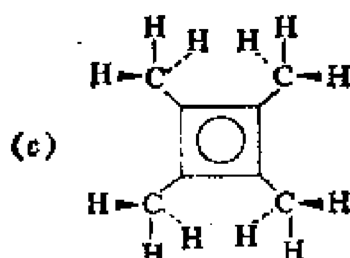
本习题是按章次顺序编排的，但学生在作后面章节的习题时，需要应用前面的内容。

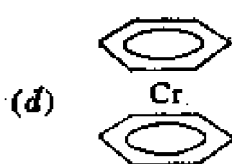
1. 写出下列分子和离子的对称点群：(a)SO_2ClF，(b)吡啶 C_5H_5N，(c)反式 N_2F_2，(d)乙烯 C_2H_4，(e)CO_3^{2-}，(f)苯 C_6H_6，(g)$Mn_2(CO)_{10}$，(h)NO_2^+，(i)NO_2^-，(j)B_2H_6，(k)$P_3N_3Cl_6$，(l)$Ni(CO)_4$，(m)$SiHCl_3$，(n)COS。

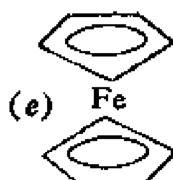
2. 指出下列分子的对称点群：

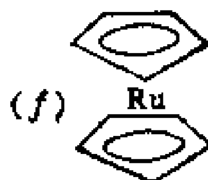
(*a*)


(*b*)


(*c*)


(*d*)


(*e*)


(*f*)


3. 举出具有下列对称点群含有硼或铝的分子或离子的例子：(a)C_{3h}，(b)D_{2h}，(c)D_{3h}，(d)D_{3d}，(e)T_d，(f)O_h，(g)I_h。

4. 锂含 7.42% ^6_3Li(m_a=6.01513m_u) 和 92.58% ^7_3Li(m_a=7.01601m_u)，计算锂的原子量。

5. 镁有三种天然同位素：$^{24}_{12}Mg$(m_a=23.98504m_u，丰度=78.70%)，$^{25}_{12}Mg$(m_a=24.98584m_u，丰度=10.13%)，$^{26}_{12}Mg$(m_a=25.98259m_u，丰度=

11.17%)，计算 $A_r(Mg)$。

6. 利用表 2.1 中质子、中子和电子的数据，计算 ${}^4_2He(m_a=4.00260m_u)$核的全部束缚能。

7. 对于许多核素而言，每个核子的束缚能(B.E.)可以相当精确地以下式表达：

   每核子的B.E./pJ $=2.26-2.08A^{-1/3}-0.096Z^2A^{-4/3}$

   用上式计算${}^{64}_{30}Zn(A=64, Z=30)$中每核子的束缚能。

8. 硫-35($m_a=34.96903m_u$)放出一个 β^-粒子，但无 γ 射线，生成物为氯-35($m_a=34.96885m_u$)，计算所释放的 β^-粒子的最大能量。

9. ${}^{32}P$ 单纯释放 β^-粒子。已知 $m_a({}^{32}P)=31.97391\,m_u$，$m_a({}^{32}S)=31.97207m_u$，计算 β^- 粒子的最大能量。

   解释下面 10—13 题中的数据

10. 氟化硒(IV)在其熔点 264K 以上，频率为 40 MHz 时，${}^{19}F$ 的 m.n.r. 谱为单一谱带组成。但它的溶液在 73K 时，共振谱即分裂为两个谱带，当温度高于 83K 时，谱带又合而为一。

11. 在温度 263K 频率 40MHz 时，SbF_5 中 ${}^{19}F$ 的 n.m.r. 谱有 3 个宽峰，强度比为 2:2:1。但 F—F 自旋偶合产生的精细结构未能完全拆分出来。

12. P_4S_3 中 ${}^{31}P$ 的 n.m.r. 谱有两个峰，强度比为 3:1，较强的一个是二重峰，较弱的一个是四重峰。

13. 温度 200K，频率 60MHz 时，在 ${}^{205}TlMe_3$ 溶液中 ${}^1H$ 的 n.m.r. 谱有两个鲜明的等强度谱带。当温度不变，频率为 100MHz 时所得共振谱相似。但当温度为 300K 时，在上述低温下观察到的那两个谱带的中央位置上记录到一个单一的宽谱带。

14. 应用 2.7.1 节的知识预言下列各物中 ${}^1H$ 的 n.m.r. 谱：

    (a) PH_3，(b) ${}^{14}NH_4$，(c) ${}^{15}NH_3$，(d) ${}^{10}BH_3$，(e) ${}^{11}BH_4$。

15. 预言下列各物中 ${}^{19}F$ 的 n.m.r. 谱：

    (a) ${}^{32}SF_6$，(b) ${}^{10}BF_3$，(c) BeF_4^-，(d) HPF_2，(e) PF_3。

16. ${}^{127}I$ 原子的下列四极偶合常数说明各化合物中 I—X 键的什么性质？

	(eqQ/h)/MHz
I_2	−2156
ICl	−3131

CH_3I	−1739
CHI_3	−2064
CI_4	−2102
DI	−1823
LiI	−198.5
KI	−60

17. 下列各组同质(异能)素位移数据，对其穆斯堡尔原子说明了什么？

	$\delta/mm\cdot s^{-1}$		$\delta_{SnO_2}/mm\cdot s^{-1}$
KIO_4	−2.34	$SnCl_2$	4.15
KI	−0.51	α-Sn	2.10
KIO_3	+1.56	$SnCl_4$	0.80
		$(C_5H_5)_2Sn$	3.73
		$(C_6H_5)_2Sn$	1.42

18. 计算频率为 200.0MHz 的放射线的能量。
19. 计算频率为 500×10^{14}Hz 的光的波长。
20. 计算速度为 $3.00\times10^6 m\cdot s^{-1}$ 的恒速运动的自由电子的波长。
21. 计算运动速度为 $2.00\times10^5 m\cdot s^{-1}$ 的自由电子的动能。
22. 计算经过 100.0V 电势加速后的电子所获得的能量。
23. 最初为静止状态的电子经过 100.0V 电势加速以后，计算它的运动速度。
24. 计算在真空中相距 100pm 的一个质子和一个电子之间的吸引力。
25. 计算在真空中相距 200pm 的一个质子和一个电子所具有的电势能。
26. 计算可见氢光谱中第二条谱线的波长。
27. 应用斯莱特规则，计算基态 Na 原子中与 3s 电子作用的有效核电荷。
28. 计算基态的 Cl 原子中与一个 3p 电子作用的有效核电荷。
29. Pd 在基态的电子构型是$[Kr]4d^{10}$而不是$[Kr]4d^8 5s^2$，试加以解释。
30. 根据下列数据，应用二阶有限差定律，计算硫的第四电离能：$I(1)Al=577kJ\cdot mol^{-1}$，$I(2)Si=1577kJ\cdot mol^{-1}$，$I(3)P=2911kJ\cdot mol^{-1}$。
31. 由题 30 所给数据，估计镁的电子亲合能。
32. 根据下列数据，计算某物质 X 的磁化率 χ_m：以某物 X 制成内截面积为 $1.24cm^2$ 的圆管，在磁通密度为 1.05 特斯拉的磁场中，受到的力为 2.35×10^{-3} 牛顿。

33. 已知 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的下列数据：$\chi_m = 8.71\times10^{-4}$(298K)，M=0.278kg·mol^{-1}，密度 $\rho = 1.90\times10^3$kg·m^{-3}，计算硫酸铁(II)中 Fe^{2+} 的 μ_{eff}。

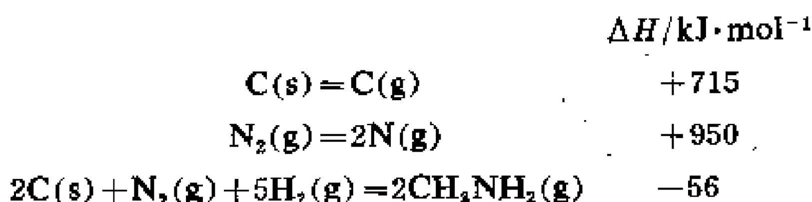
34. 应用纯自旋的磁矩公式，计算基态 Mn^{2+} 离子的磁矩。

35. 计算基态($^4F_{9/2}$)时自由 Co^{2+} 离子的朗德分裂因子 g 之值。

36. 应用表 3.5 所列自旋—轨道偶合常数，计算 Co^{2+} 离子在强度为 125kJ·mol^{-1} 的八面体配位场中的有效磁矩 μ_{eff}。

37. 在下列双原子分子及离子中各化学键的键级为多少？(a)NO^+，(b)ICl，(c)H_2^+，(d)OCl^-。

38. 根据下列数据：

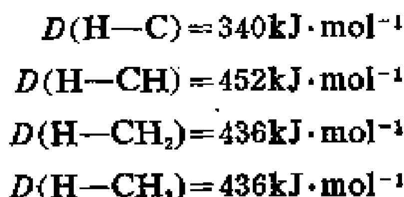


	ΔH/kJ·mol^{-1}
$C(s) = C(g)$	+715
$N_2(g) = 2N(g)$	+950
$2C(s) + N_2(g) + 5H_2(g) = 2CH_3NH_2(g)$	−56

并应用表 4.4 所给 E(H—H)，E(C—H) 和 E(N—H) 之值，计算 E(C—N)

39. 已知 N_2 气体之离解焓为 950 kJ·mol^{-1}，NF_3 气体的生成焓为 −113kJ·mol^{-1}，并应用表 4.4 所给 E(F—F)值，计算 E(N—F)。

40. 从下列数据计算 E(C—H)：



$$D(\mathrm{H—C}) = 340\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$D(\mathrm{H—CH}) = 452\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$D(\mathrm{H—CH_2}) = 436\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$D(\mathrm{H—CH_3}) = 436\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

41. 据表 4.4 所给数据，应用鲍林方法计算碘的电负性。

42. 应用表 4.3 所列碘的单键共价半径，按奥尔雷德-罗周标度计算碘的电负性。

43. 根据表 4.3 和表 4.5 所给数据以及 41 题所算电负性 χ_I 之值，应用休梅克-史蒂文森方程计算 I—Cl 分子中可能的键长。

44. 应用玻恩-朗德方程计算 KBr 的晶格能，已知 $A_s = 1.748$，$r_0 = 328$pm，$n = 9.5$。

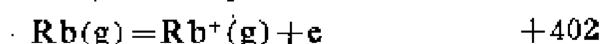
45. MgO 具有岩盐型晶格，应用玻恩-朗德方程计算 MgO 的晶格能，已知 $n = 7$，$r_0 = 210$pm。

46. 由下列焓的数据，计算 RbF 的晶格能：

$\Delta H^0/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$



$Rb(s) = Rb(g)$ $\quad +78$



$Rb(g) = Rb^+(g) + e$ $\quad +402$



$F_2(g) = 2F(g)$ $\quad +160$



$F(g) + e = F^-(g)$ $\quad -350$



$F_2(g) + 2Rb(s) = 2RbF(s)$ $\quad -1104$

47. 应用下列焓的数据，计算氢原子的电子亲合能：

$\Delta H^0/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$



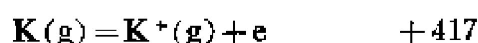
$H_2(g) = 2H(g)$ $\quad +436$



$H_2(g) + 2K(s) = 2KH(s)$ $\quad -118$



$K(s) = K(g)$ $\quad +83$



$K(g) = K^+(g) + e$ $\quad +417$



$H^-(g) + K^+(g) = KH(s)$ $\quad -742$

48. 已知 RbBr 晶体中核间距为 342pm，用鲍林法计算 Br^- 离子的半径。

49. 若 $r_6 = 169\mathrm{pm}$，$n = 12$，计算配位数为 8 的 Cs^+ 离子半径。

50. 若 $r_6 = 60\mathrm{pm}$、$n = 5$，计算正四面体配位时 Li^+ 离子的半径。

51. 已知 $r_{SeO_4^{2-}} = 243\mathrm{pm}$，$r_{K^+} = 133\mathrm{pm}$，用卡普斯钦斯基方程计算 K_2SeO_4 的晶格能。

52. 已知 $NaBF_4$ 的 $U = 665\mathrm{kJ \cdot mol^{-}}$，$r_{Na^+} = 95\mathrm{pm}$，用卡普斯钦斯基方程计算 BF_4^- 离子的热化学半径。

53. Rb_2SO_4 的晶格能为 1729 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\Delta H_{(水合)} = +24\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，应用这些数据以及表 4.10 所给 Rb^+ 的水合焓，计算 SO_4^{2-} 离子的水合焓。

54. 应用西奇威克-鲍威尔法预言下列分子和离子的形状：(a)TeF_4，(b)ICl_2^-，(c)BH_4^-，(d)IO_4^-，(e)SeO_4^{2-}，(f)ClO_2，(g)I_3^-，(h)I_3^+，(i)SeO_2Cl_2，(j)$AsOCl_3$，(k)$SbCl_4^-$，(l)AsF_2^+，(m)NO_3^-，(n)SiF_6^{2-}。

55. 在 $^1H^{127}I$ 的转动-振动光谱上，转动谱线相距 $13.1\mathrm{cm^{-1}}$。计算：(a)HI 分子的转动惯量，(b)H—I 的键长。

56. 计算 $^{14}N^{16}O$ 分子的转动惯量，设它们的原子质量为 $14m_u$ 及 $16m_u$。又 N—O 键长为 115pm，用此以计算 NO 的红外光谱中转动谱线的距离。

57. 已知在 $^{12}C^{16}O$ 的光谱中，从 $\nu = 0$ 至 $\nu = 1$ 的跃迁所产生的谱带中心位于 $2143\mathrm{cm^{-1}}$ 处，试计算碳-氧键的力常数。

58. ICl 蒸气的 P_M 对 $\frac{1}{T}$ 作图是一直线，其斜率为 $1.78 \times 10^{-3}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}K}$。

计算 ICl 分子的偶极矩。

59. 已知 He 气在 1.01×10^5Pa 及 413 K 时，$\epsilon_r=1.00000684$。计算 He 原子的极化率。

60. 史密斯和韩奈应用下式表达化学键离子性的百分数:

$$离子性\% = 16(\Delta\chi) + 3.5(\Delta\chi)^2$$

CO 的键长是 113pm, O 和 C 电负性之差 $\Delta\chi=1.0$。(a)计算 CO 分子应有的偶极矩，(b)CO 的实际偶极矩仅为 3.6×10^{-31}c·m，试加以说明。

61. 在(a)线性络合物 ML_2, (b)立方体络合物 ML_8 中，预言 d 轨道在配位场中的分裂。

62. 某一 d^1 离子的八面体络合物，在其可见光谱的 585nm 处有一吸收峰，试计算其 Δ_0。

63. 在下列离子中有多少自旋平行的 d 电子对？(a)高自旋 d^7 离子，(b)低自旋 d^7 离子。

64. 在 d^2、d^3、d^5、d^7、d^8 等离子中，推测哪一种可以生成正四面体络合物 $MX_4^{\pm n}$？

65. 在大多数 Cu^{II} 的络合物中，围绕铜的配位体都具有畸形八面体排列，试加以解释。

66. Ni^{II} 的四面体络合物很不常见，说明可能的原因。

67. 某特定波长的光束透过浓度为 1.50mol·m^{-3}，厚度为 2.00cm 的某络合物的水溶液时，强度减弱了 66.7%，计算此络合物在此波长的消光系数。

68. 无水 $CoCl_2$ 在水中成为淡粉红色溶液，在二甲替甲酰胺溶液中则呈深蓝色，试加以解释。

69. 指出 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，对下述对称操作：i, σ_{xy}, C_4^z, σ_{yz}, C_2^z 是对称还是反对称。

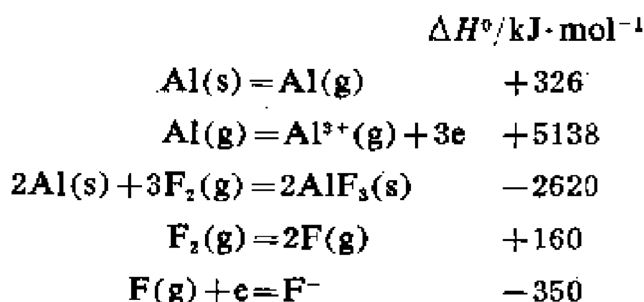
70. 将溴化铯置于布拉格分光计中，以波长为 57.6pm 的 X 射线进行试验。在反射角为 7°43′ 处有一级反射($n=1$)的极大值。在 15°35′ 处有二级反射($n=2$)的极大值。计算反射 X 射线各晶面间的距离。

71. 以波长 57.6pm 的 X 射线对CaO进行试验，分别在反射角 6°54′, 9°52′ 及 6°00′ 处对 100、110 和 111 晶面有一级反射的极大值（参看 7.1.1）求 d_{100}、d_{110}、d_{111} 的值各是多少？这些结果进一步证明了什么？

72. 铜具有立方密堆积结构。单位晶胞是边长为 360.8pm 的立方形，共含有 4 个铜原子。若结晶中的整个堆积是理想的，试计算铜的密度。

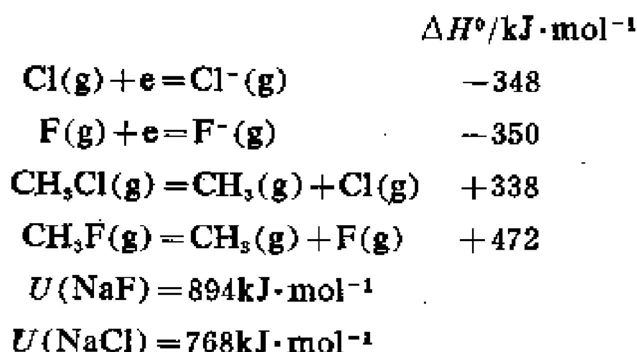
73. 固体 CsCl 的立方晶格边长为 413pm，含有一对离子。$M(\mathrm{CsCl})=0.169\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，固体密度为$3.97\times10^{3}\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。假定 CsCl的晶格结构是理想的，计算阿佛加德罗常数 N_A。

74. 由下列热化学数据计算 $AlF_3(s)$的晶格能:



	$\Delta H^0/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
$Al(s)=Al(g)$	+326
$Al(g)=Al^{3+}(g)+3e$	+5138
$2Al(s)+3F_2(g)=2AlF_3(s)$	−2620
$F_2(g)=2F(g)$	+160
$F(g)+e=F^-$	−350

75. 已知:

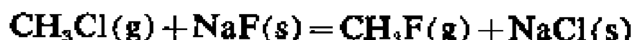


	$\Delta H^0/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
$Cl(g)+e=Cl^-(g)$	−348
$F(g)+e=F^-(g)$	−350
$CH_3Cl(g)=CH_3(g)+Cl(g)$	+338
$CH_3F(g)=CH_3(g)+F(g)$	+472

$U(\mathrm{NaF})=894\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$U(\mathrm{NaCl})=768\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

计算下列反应的ΔH^0



$$CH_3Cl(g)+NaF(s)=CH_3F(g)+NaCl(s)$$

76. 设某离子晶体中，产生一摩尔离子对的斯考特库缺陷需能 193kJ，问在 300K 和 1000K 时，这种晶体中存在这种缺陷的比是多少？

77. 在锗中加入百万分之几的砷，其导电性即可增加到 10^5 倍，试解释之。

78. 下列卤化物都具有 CsCl 型结构，其核间距为：

Cs—Cl	336pm	Tl—Cl	325pm
Cs—I	395pm	Tl—I	364pm

若TlI中的半径比达到极限值，即碘离子(视为钢体的球)彼此刚好接触。试计算在八配位晶体中 I^-、Cl^-、Tl^+和 Cs^+ 的离子半径。

79. 试解释为什么 WO_3 结构中能混入少量碱金属。

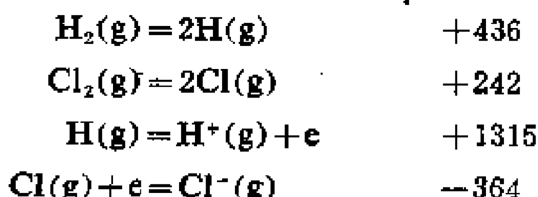
80. 说明 KCl 晶体更易于形成斯考特库缺陷而不易于形成弗伦开尔缺陷

的原因。

81. 某金属(M)与卤素(X)生成的离子化合物其计算的晶格能如下：$U(MX)=1340\ kJ\cdot mol^{-1}$、$U(MX_2)=3840\ kJ\cdot mol^{-1}$ 以及 $U(MX_3)=7020\ kJ\cdot mol^{-1}$。金属的电离能 $I(1)=360\ kJ\cdot mol^{-1}$，$I(2)=1236\ kJ\cdot mol^{-1}$ 以及 $I(3)=2990\ kJ\cdot mol^{-1}$。金属的升华焓为 $334 kJ\cdot mol^{-1}$。问MX或 MX_2 有无歧化的趋势？

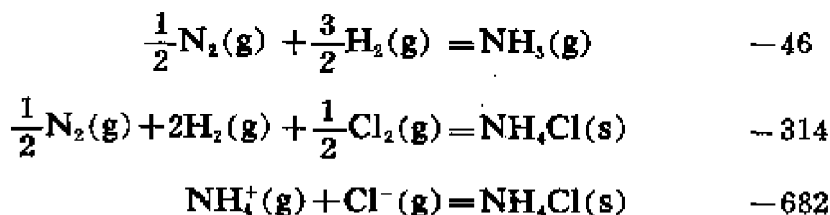
82. Li_2TiO_3 与 $LiFeO_2$ 彼此间以及它们与 MgO 之间都能形成连续序列的固溶体，试解释这一事实。

83. 试用下列数据计算(a) 质子 $H^+(g)$、(b)气态 Cl^- 离子的标准生成焓。



	$\Delta H^\circ/kJ\cdot mol^{-1}$
$H_2(g)=2H(g)$	+436
$Cl_2(g)=2Cl(g)$	+242
$H(g)=H^+(g)+e$	+1315
$Cl(g)+e=Cl^-(g)$	−364

(c)利用上面的计算结果以及下面所给数据，计算反应$NH_3(g)+H^+(g)=NH_4^+(g)$ 的 ΔH°



	$\Delta H^\circ/kJ\cdot mol^{-1}$
$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=NH_3(g)$	−46
$\frac{1}{2}N_2(g)+2H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=NH_4Cl(s)$	−314
$NH_4^+(g)+Cl^-(g)=NH_4Cl(s)$	−682

84. 利用表 8.1 数据计算下列电池的标准 *emf*：

(a) $Zn|Zn^{2+}||Ag^+|Ag$

(b) $Ni|Ni^{2+}||Cu^{2+}|Cu$

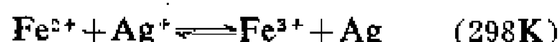
(c) $Cu|Cu^{2+}||Ag^+|Ag$

85. 标出下列分子和离子中硫的氧化数：SO_3、H_2S、S_2^{2-}、HSO_4^-、$S_2O_3^{2-}$、$S_4O_6^{2-}$。

86. 标出下列化合物中锰的氧化数：MnF_3、MnO_3F、$K_4Mn(CN)_6$、MnO_2、K_2MnO_4、Mn_2O_7、$Mn_2(CO)_{10}$、$Mn(CO)_5I$。

87. 写出 IO_3^- 与 I^- 分别在(a)稀醋酸溶液中，(b)浓 HCl 溶液中反应的离子方程式。

88. 计算下列反应的平衡常数：



$$Fe^{2+}+Ag^{+}\rightleftharpoons Fe^{3+}+Ag \qquad (298K)$$

(从表 8.1 中取得所需数据)

89. Fe edta$^-$的 $p\beta=25.1$、Fe edta^{2-}的 $p\beta=14.3$，计算电对 Fe edta$^-$/Fe edta^{2-} 在 298K 时的 E^0。

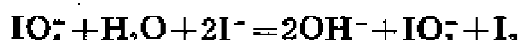
90. $Co(CN)_6^{3-}$的 $p\beta=64$、$Co(CN)_6^{4-}$的$p\beta=19$，计算电对 $Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-}$ 在 298K 时的 E^0。

91. 计算电对 $HBrO/Br_2$ 于 pH=5 时的 E^0 值。

92. 某水溶液准确地含有1.00×10^{-3}mol KIO_3并含有过量的 KI、$Na_2S_2O_3$ 和数滴甲基橙，由滴定管将 HCl 溶液加入其中时，不出现碘的颜色，并且在加盐酸至 30cm^3 时甲基橙仍没有颜色变化。解释滴定的现象，并计算盐酸溶液的浓度。

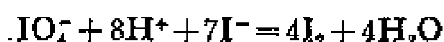
93. 根据 pH 值的不同，I^-能按下列两种方式将 IO_4^-还原：

(i) pH 为 8



$$IO_4^-+H_2O+2I^-=2OH^-+IO_3^-+I_2$$

(ii) pH 为 1



$$IO_4^-+8H^++7I^-=4I_2+4H_2O$$

在 pH 为 8 时，I^- 离子不能将 IO_3^-离子还原，但在酸性溶液中能将它还原：



$$IO_3^-+5I^-+6H^+=3H_2O+3I_2$$

含有 IO_4^-和 IO_3^-离子的溶液 25.0cm^3，加 $NaHCO_3$ 使溶液缓冲至 pH 为 8。加过量 KI（其中需含 AsO_2^-为 50.0mol·m^{-3} 的亚砷酸盐溶液 7.60cm^3）析出的碘：



$$AsO_2^-+I_2+2H_2O=AsO_4^{3-}+2I^-+4H^+$$

另取 25.0cm^3 上述溶液，酸化后加入过量的 KI，析出的足够数量碘需要含 $S_2O_3^{2-}$为 100.0mol·m^{-3} 的硫代硫酸盐溶液 50.0cm^3 与它作用。计算每 1000cm^3 原来溶液中含 IO_4^- 及 IO_3^- 的数量。

94. 加草酸于一铁(III)盐溶液，生成黄色沉淀，设想此物的组成是 $FeC_2O_4\cdot xH_2O$。取此样品 264.4mg 溶于稀 H_2SO_4 溶液，在 298K，以 MnO_4^- 溶液滴定使 Fe(II)完全氧化。将此溶液加热至 340K，继续滴定至草酸根离子完全氧化。共用去高锰酸钾溶液(含 MnO_4^-为 20.0mol·m^{-3}) 44.10cm^3。然后将氧化产生的 Fe^{3+}离子以锌汞齐还原为Fe^{2+}。此Fe^{II}进行再氧化时用去同样浓度的高锰酸钾溶液 14.70cm^3。据此说明黄

色沉淀的化学式相当于 $FeC_2O_4\cdot xH_2O$ 并求出 x 的值。

95. 当 $CuSO_4$ 溶液加入 I^- 或 CN^- 时产生的沉淀是 Cu^I 的化合物；但 Cu_2SO_4 溶于水立即变为 $CuSO_4$ 和 Cu，试加以解释。

96. 298 K 时，电对 $Co^{3+}_{aq}/Co^{2+}_{aq}$ 的 $E^0=+1.82V$，$Co(en)_3^{3+}$ 的 $p\beta=49$，$Co(en)_3^{2+}$ 的 $p\beta=14$，计算 298K 时电对 $Co(en)_3^{3+}/Co(en)_3^{2+}$ 的 E^0 值。

97. 利用表 8.1 数据回答下列各问题：在 pH 为零时，下列物质的水溶液哪些能为 $Cr_2O_7^{2-}$ 所氧化？(a)Br^-，(b)Hg_2^{2+}，(c)Cl^-，(d)Cu，(e)NHO_2。在同样 pH 值下，下列物质的水溶液哪些能为 HNO_2 所还原？(f)H_2O_2，(g)Br_2，(h)MnO_4^-。写出相应反应的配平离子方程式。

98. 解释在水溶液中为什么不能制得 FeI_3？

99. 解释为什么碘在 KI 的中性水溶液中能氧化 As^{III}，而在强酸性溶液中 As^V 又能将 I^- 氧化成 I_2？

100. 在 pH 为 7 时，半电池反应 $2H^++2e=H_2$ 的 $E^0=-0.414$ V。电对 Cr^{3+}/Cr^{2+} 的 $E^0=-0.40V$。推测(a)pH=7，(b)pH=0 时，Cr^{2+} 离子在无空气的水溶液中将产生何种结果。

101. 纯铁丝 521mg 在惰性气氛中溶于过量的 HCl 溶液，于上述热溶液中加入 253mgKNO_3。反应完毕后，溶液中剩余的 Fe^{2+} 离子以含 $Cr_2O_7^{2-}$ 为 16.7mol·m^{-3} 溶液进行滴定，共需重铬酸盐溶液 18.00cm^3。试导出反应中 Fe 与 NO_3^- 间的化学计量关系。

102. 金属钒的简化拉蒂默图如下：



$$V^V \xleftrightarrow{+1.00V} V^{IV} \xleftrightarrow{+0.31V} V^{III} \xleftrightarrow{-0.2V} V^{II} \xleftrightarrow{-1.5V} V^0$$

已知：电对 Zn^{2+}/Zn 的 $E^0=-0.76V$，Sn^{4+}/Sn^{2+} 的 $E^0=+0.15V$、Fe^{3+}/Fe^{2+} 的 $E^0=+0.76V$。从中选择适当的还原剂以还原：(a)V^V 至 V^{II}、(b)V^V 至 V^{III}、(c)V^V 至 V^{IV}。

103. 电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的 $E^0=+0.76$ V、Fe^{2+}/Fe 的 $E^0=-0.44$ V。计算 Fe^{3+}/Fe 的 E^0。

104. 写出下列酸的共轭碱：

H_3PO_4、HSO_4^-、SH^-、$Cr(H_2O)_6^{3+}$、$H_2AsO_4^-$。

105. 写出下列碱的共轭酸：

$C_2H_5NH_2$、$H_4IO_6^-$、$B(OH)_4^-$、$VO(OH)^+$。

106. 高氯酸的一水合物与无水 $KClO_4$ 和 NH_4ClO_4 是同晶型的。试加以解

释。

107. $Fe(H_2O)_6^{3+}$离子的$pK_a=2.7$。计算$1.00mol\cdot m^{-3}$的$FeCl_3$溶液的pH值。(忽略二级电离)。

108. 计算浓度为$10.0mol\cdot m^{-3}$的氟化钠水溶液的pH值(HF的$pK_a=3.22$)。

109. 浓度为$1.00mol\cdot m^{-3}$的KCN溶液,其pH=10.0, 求HCN的pK_a。

110. NH_4^+的$pK_a=9.0$,将10.7克NH_4Cl溶于1kg氨水(含NH_3为0.100 $mol\cdot kg^{-1}$)中,求此溶液的pH值。

111. 某溶液中NaH_2PO_4与Na_2HPO_4摩尔数之比为2:1,计算此溶液的pH值($H_2PO_4^-$的$pK_a=7.2$)。

112. 298K时H_2O的$\epsilon_r=78.5$、MeOH的$\epsilon_r=32.6$, 已知$C_2H_5NH_3^+$在水溶液中$pK_a=10.70$。计算$C_2H_5NH_2$在甲醇中作为碱时的离解常数的近似值。假定离子上的电荷彼此相距300pm。

113. 写出在100%的H_2SO_4中下述酸碱平衡的配平方程式:

$HNO_3(1mol)+H_2SO_4(2mol)$ $\nu=4$

$H_3BO_3(1mol)+H_2SO_4(6mol)$ $\nu=6$

$I_2(7mol)+HIO_3(1mol)+H_2SO_4(8mol)$ $\nu=16$

(ν是方程式右边的离子数,它可用冰点下降法测定)

114. 氯的含氧酸的强度顺序为$HClO_4>HClO_3>HClO_2>HClO$, 试说明理由。

115. 若将^{35}S标记的Na_2SO_3溶于液态SO_2中,^{35}S即与溶剂发生交换。但是以^{35}S标记的$SOCl_2$溶于SO_2时,与溶剂不发生交换,加以解释。

116. 无水HI分子的极性弱于HF分子,但在水溶液中HI的酸性比HF强。试解释这种事实。

117. 氢在周期表中位置是属于碱金属还是属于卤素? 试加以讨论。

118. 说明何以未能发现下列化合物: BH, ArH, HCl_3, TiH_4, PH_5, SH_6, IH_7。

119. 指出元素的氢化物的化学和物理性质是如何与元素原子的基本物理性质相关的。

120. 将CH_4, NH_3, H_2O, HF的性质与SiH_4, PH_3, H_2S, HCl加以对比。

121. 在冰的红外光谱中, O—H的伸缩频率比水的红外光谱中相应的频率为低,说明原因。

122. 将一摩尔B_2H_6与二摩尔NH_3共热时, 生成一种离子性的白色固体,

进一步加热时，它又分解产生一种挥发性的共价性液体，说明上述反应。

123. 假定 HCl 及 HBr 的力常数相等(表 5.2)，试估计(a)$D^{35}Cl$, (b)$D^{79}Br$ 中从 $\nu=0$ 跃迁至 $\nu=1$ 时的能量。

124. VB 族和 VIB 族元素的简单氢化物在其沸点时的蒸发焓如下：

	ΔH(蒸发)/$kJ\cdot mol^{-1}$		ΔH(蒸发)/$kJ\cdot mol^{-1}$
NH_3	23.3	H_2O	40.6
PH_3	14.6	H_2S	18.7
AsH_3	16.7	H_2Se	19.3
SbH_3	21.0	H_2Te	23.1

每族除第一个氢化物外，将其余氢化物的摩尔蒸发焓对其摩尔质量画图，由图估计在没有氢键时 NH_3 和 H_2O 的蒸发焓。在这两种液体中哪一种的氢键明显地较强？

125. He^+ 的发射光谱在紫外区波长最长的谱线是 24.30nm、25.63nm、30.37nm。计算 He 的第二电离能。

126. 零族元素在固态时为原子的紧密堆积，核间距：He 为 357pm、Ne 为 320pm、Ar 为 382 pm、Kr 为 394pm。He 的核间距离大得反常，试说明理由。

127. 已知电离能数据：

$I(1)(Cs)=380kJ\cdot mol^{-1}$、$I(2)(Ba)=966kJ\cdot mol^{-1}$、

$I(3)(La)=1850kJ\cdot mol^{-1}$。

应用二阶有限差定律 (3.4.4.1) 计算 Xe 电子亲合能的近似值。假定存在化合物 CsXe，其晶格能与 CsI 相同，为592$kJ\cdot mol^{-1}$，并已知铯的升华能为 78$kJ\cdot mol^{-1}$。计算离子型氙化铯的近似生成焓，此值能说明它最终可以制备出来吗？

128. 讨论下面一系列化合物的结构和性质的递变：XeF_6、XeF_4、XeF_2、$XeOF_2$、XeO_2、XeO_3。

129. 由下列数据计算 $XeCl_2$ 的生成焓：

	$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$
$Xe = Xe^+ + e$	+1170
$Cl_2 = 2Cl$	+243
$Cl + e = Cl^-$	−390


$Xe^{+} + Cl \quad = (XeCl)^{+} \qquad -167$


$(XeCl)^{+} + Cl^{-} = XeCl_2 \qquad -217$

130. 氙与氟反应得到一种含有 XeF_2 和 XeF_4 的固体。取等重的两份试样按下面(a)和(b)进行分析。(a)在 290K 和 1.00×10^5Pa 时以水处理试样，得到 60.2 cm^3 气体，其中 24.1cm^3 是氧，其余为氙。水溶液含有 XeO_3aq，它能使 30.0 cm^3 $FeSO_4$ 溶液(含 Fe^{2+}100.0 $mol\cdot m^{-3}$)氧化。(b)以 KI 溶液处理试样，产生的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 进行滴定，需浓度为 200.0$mol\cdot m^{-3}$ 的 $S_2O_3^{2-}$ 的溶液 35.0cm^3。求此固体的组成。

131. CsCl 是体心立方堆积的一个例子，这种说法是否恰当。

132. 为什么 LiCl 溶液具有非常微弱的酸性？

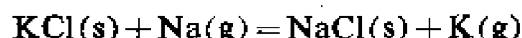
133. 试预言(a)钫的熔点，(b)钫的氯化物的晶格类型，(c)钫在空气中加热生成何种氧化物，(d)钫与含有少量 $Fe(NO_3)_3$ 的液氨有何作用，(e)钫的什么盐是难溶的。

134. 由下列数据：

$U(KCl)=694kJ\cdot mol^{-1}$，　$U(NaCl)=768kJ\cdot mol^{-1}$，

$I(1)(K)=426kJ\cdot mol^{-1}$，　$I(1)(Na)=501kJ\cdot mol^{-1}$。

计算下列反应的焓变：


$$KCl(s)+Na(g)=NaCl(s)+K(g)$$

假如上列反应的 ΔS 为零，求 1000K 时，与过量固体成平衡的气体的近似组成。

135. 利用下面所给数据：

$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$


$Cl_2(g)=2Cl(g) \qquad +224$


$I_2(s)=2I(g) \qquad +213$


$Na^{+}(g)+I^{-}(g)=NaI(s) \qquad -435$


$Na^{+}(g)+Cl^{-}(g)=NaCl(s) \qquad -766$


$Cl(g)+e=Cl^{-}(g) \qquad -363$


$I(g)+e=I^{-}(g) \qquad -314$

计算下述反应的焓变：


$$2NaI(s)+Cl_2(g)=2NaCl(s)+I_2(s)$$

136. 试解释为什么同系列离子 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 的水合焓 ΔH 依次增大(即放出能量依次减小)。

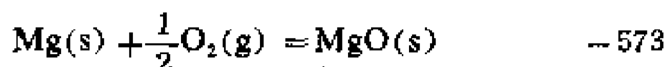
137. 同位素 $^{40}_{20}Ca$ 的质量为 $39.9751m_u$，计算它的原子核中每个核子的束缚能。

138. 一种白色固体 A 不溶于水，温热时即剧烈分解为一固体B 和一气体C。固体 B 不溶于水和 HCl，但溶于 HNO_3 产生一溶液 D 和一无色气体 E。E 在空气中即变为棕色。于溶液 D 中加入 HCl产生一白色沉淀 F，它易溶于热水。

气体C对酸碱指示剂表现为中性，当它通过金属镁时能使之转变为白色固体 G，后者与水反应时生成一白色沉淀H和一无色气体 J，J 呈碱性反应。F在热水中溶液与 H_2S 反应而生成一黑色沉淀 K 和一滤液 L。固体 K 溶于60％ 的HNO_3 产生气体E、浅黄色固体 M 以及溶液D，试辨出各字母所代表的物质。

139. 根据下列吉布斯自由能变化数据：

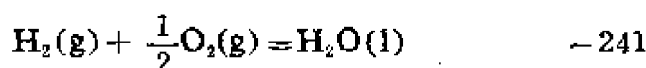
$\Delta G^0/kJ\cdot mol^{-1}$



$Mg(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=MgO(s)$　　-573



$MgO(s)+H_2O(l)=Mg(OH)_2(s)$　　-31



$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$　　-241



$H_2O(l)=H^++OH^-$　　$+80$

以及 $Ks(Mg(OH)_2)=5.5\times10^{-12}$，计算 298K 时，$Mg^{2+}/Mg$ 电对的标准氧化还原电位。

140. Mg 电离产生 Mg^{2+} 所需能量三倍于由 Mg 电离产生 Mg^+。生成 O^{2-} 是吸热的而生成 O^- 是放热的。解释为什么氧化镁的化学式是 $Mg^{2+}O^{2-}$ 而不是 Mg^+O^-，并提出实验证据证明 Mg^+O^- 是错误的。

141. 利用下列数据说明钙只生成 $CaCl_2(s)$而不生成 CaCl(s)这一事实：

$\Delta H^0/kJ\cdot mol^{-1}$



$Ca(s)\longrightarrow Ca(g)$　　$+177$



$Ca(g)\longrightarrow Ca^+(g)+e$　　$+589$



$Ca^+(g)\longrightarrow Ca^{2+}(g)+e$　　$+1146$



$Cl_2(g)\longrightarrow 2Cl(g)$　　$+242$

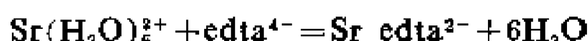


$Cl(g)+e\longrightarrow Cl^-(g)$　　-354

对于 $CaCl_2$，$A_a=5.00$，$r_0=281pm$、$n=9$；对于 CaCl，$A_a=1.748$，$r_0=314pm$，$n=9$。

142. 298K 时 $BaSO_4$ 的溶度积为 2.0×10^{-10}，计算同温度时 $BaSO_4$ 的溶解度。

143. 已知 Sr $edta^{2-}$ 的 pβ 在 273 K 时为 8.88、在 299K 时为 8.53，计算下列反应的熵变：

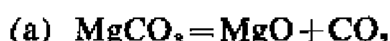


$$Sr(H_2O)_6^{2+}+edta^{4-}=Sr\ edta^{2-}+6H_2O$$

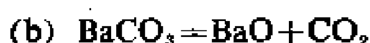
144. CO_2 和某些 IIA 族金属化合物在 298K 时的热力学数据如下：

	$H^0/kJ\cdot mol^{-1}$	$S^0/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$CO_2(g)$	−393	214
MgO	−598	28
$MgCO_3$	−1112	66
BaO	−558	70
$BaCO_3$	−1217	112

计算下列二式的 ΔG^0 值：



(a) $MgCO_3=MgO+CO_2$



(b) $BaCO_3=BaO+CO_2$

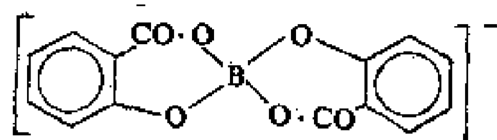
145. 桑德森曾提出一个确定元素电负性的方法(J. Chem. Ed., 1952, 539)。此法的基础是一个被他称为原子稳定比——S 的量，由原子的平均电子密度与一个假设的等电子的惰性原子相比去算 S 值。对 IIA 族金属所得 S 值分别为：Be1.88、Mg1.56、Ca1.22、Sr1.10、Ba0.98。他按下式计算金属电负性 χ 值：

$$\chi=(0.21S+0.77)^2$$

所得数值与鲍林计算值接近。试计算 IIA 族金属的桑德森电负性值。

146. 根据 IIA 族一些金属硫酸盐的分解温度：$BeSO_4$, 853K; $MgSO_4$, 1168K; $CaSO_4$, 1422K; $SrSO_4$, 1647K; 应用奥斯特洛夫和桑德森方法(J. Inorg. Nuclear Chem. 9(1959)45)估计 $BaSO_4$ 的分解温度。方法是将分解温度对$(r/S)^{\frac{1}{2}}$作图(S 为上面 145 题中原子稳定比，r(pm)是 14.1 表中 M^{2+} 离子半径)，描出最佳直线，找出直线与$BaSO_4(r/S)^{\frac{1}{2}}$近似值的截距。

147. 下面的离子有两种异构体，指出存在的是什么类型异构体：



148. B_4H_{10} 中 ^{11}B 的 n. m. r. 谱于 15.1MHz 处在低场有一个三重峰，在高场有一个二重峰，而 B_4D_{10} 的两处吸收谱都是单峰，解释此种结果。

149. 比较硼和铝的卤化物的沸点顺序。

150. 硼与氟的理论共价半径之和约为 150pm，然而实验测得 BF_3 中 B—F 键长为 130pm。试加以解释。

对 151—156 各题中所述现象说明理由

151. 在胺-BF_3 络合物中，B—F 键长比 BF_3 分子中的 B—F 键要长些。

152. BBr_3 与 BF_3 相比，BBr_3 是一个更好的电子接受体。

153. 虽然 2、6—二甲基吡啶的碱性比吡啶还强，但 BMe_3 并不与它反应。

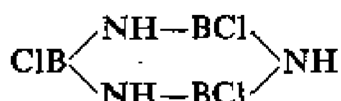
154. BH_3 与 BMe_3 相比，BH_3 是一个更好的电子接受体。

155. Al(III)生成的含卤络合物是 AlF_6^{3-}、$AlCl_4^-$、$AlBr_4^-$ 和 AlI_4^-。

156. AlF_3 几不溶于无水 HF，但易溶于含有 NaF 的 HF 中。

157. $(CH_3)_3CNH_2$ 与 BCl_3 反应而生成一白色固体，其组成为：C40.8%、H7.7%、N11.9%、Cl30.3%、B9.3%。此固体溶于非极性溶剂，以冰点降低法测得其摩尔质量为 $0.47kg\cdot mol^{-1}$。它的偶极矩为零。^{11}B 的 n. m. r. 谱具有一个单的共振峰，化学位移表明硼是三配位的。此物水解时产生相同摩尔数的 $(CH_3)_3CNH_2$、H_3BO_3 和 HCl。试说明此物最可能的分子结构。

158. 化合物



气态时 $\Delta H_f^\circ=-1012kJ\cdot mol^{-1}$，B、Cl、N 及 H 的气体单原子的标准生成焓分别为 $590kJ\cdot mol^{-1}$、$122kJ\cdot mol^{-1}$、$472kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $218kJ\cdot mol^{-1}$。并已知 $E(B—Cl)=456kJ\cdot mol^{-1}$、$E(N—H)=390kJ\cdot mol^{-1}$，计算此化合物的 $E(B—N)$。

159. 虽然 X 射线分析指出三甲基铝是二聚体，两个铝原子间存有两个桥联甲基，但室温下 ^1H 的 n. m. r. 谱只具有一个单峰。提出可能的解释。

160. 解释 $InCl_2$ 为什么是抗磁性的。

161. 已知 $E^\circ(Tl^+/Tl)=+0.34V$、$E^\circ(Tl^{3+}/Tl)=+0.72V$，计算：

(a) $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^+)$，(b) 反应式 $3Tl^+(aq)\rightleftharpoons 2Tl+Tl^{3+}(aq)$ 在 298K 时的平衡常数。

162. 碘化铊(I)与 KI 同晶型但不溶于水，说明原因，

163. 同位素 ^{14}C 和 ^{14}N 的质量分别为 14.003242 m_u 14.003074m_u。^{14}C 是一个纯 β 放射体，试计算碳-14 所放 β 粒子的最大能量。

164. 取萨克逊教堂木料制成的碳 1.00 g 放于计数器中，记录 β 活性每分钟为 8.53 次。而用新鲜树苗制成的碳 1.00 g 试样放于同样记数器中，记录为每分钟 9.8 次。估算这种古代木材的年龄。（碳-14 的 $t_{\frac{1}{2}}=$ 5600年）

说明下面 165—169 题中所述现象的原因

165. $SiCl_4$ 较 CCl_4 更易水解。

166. 三甲硅烷基胺是平面结构而且是一个极弱的碱。

167. 石墨比金刚石的化学性质活泼。

168. 在通常条件下 CO_2 是气体而 SiO_2 是晶体。

169. 二氧化硅与水反应生成 H_2SiO_3 是吸热的，但硅胶却是一种优良的干燥剂。

170. 碳和硅的化学性质在下列两方面有多大差别？(a) 对氢和氧相对亲合能的变化，(b) 最高共价数从 4 增加到 6。

171. 在四氢呋喃中以碱金属处理 $(CH_3)_2SiCl_2$，主要产物 A 为一晶体，摩尔质量为 0.290 $kg \cdot mol^{-1}$，分析其成分为：C41.4%、H10.3%、Si 48.3%。在苯中，其质子的 n. m. r. 谱具有单谱带。化合物 A 与溴反应生成含 Br 35.5%的产物 B，当 B 在甲苯中以 $(CH_3)_3SiCl$ 和钠处理时，产物之一是液体 C。C 的质子n. m. r. 谱含有四个谱带，面积比为 3:2:2:1。写出 A、B、C 的结构式。

172. $Mn(CO)_4NO$ 具有抗磁性，试加以解释。

173. 讨论下列物质中 CO 的伸缩频率不同所表示的意义。(a) CO 2145cm^{-1}、(b) $Mo(CO)_6$ 2000 cm^{-1}、(c) $Mo(CO)_3(NH_3)_3$ 1855 cm^{-1}、(d) $Mo(CO)_3(P\ Ph_3)_3$ 1949 cm^{-1}。

174. 在 $V(CO)_6^-$、$Cr(CO)_6$、$Mn(CO)_6^+$ 一系列物质中，C—O 的伸缩振动分别发生在 1860 cm^{-1}、2000 cm^{-1} 和 2090 cm^{-1}，试加以解释。

175. 络合物 $Mo(Py)_2(CO)_4$ 具有两种形式，其一在红外区的 2000 cm^{-1} 处有单一谱带，另一有四个吸收谱带。试加以解释。

176. 在(a) CF_4（四面体）(b) XeF_4（正方形）分子中可能存在几种红外活性的振动形式？

177. 试用群论来描述 $ML_3(CO)_3$ 各种异构体中羰基的伸缩振动形式。

178. 虽然 R_nM 型有机金属化合物常常是热力学不稳定的，解释它们中的许多为什么能游离存在，并且有些还表现出显著的热稳定性。

179. 叙述 18-电子规律，解释它的基础并说明它在有机金属化学中的应用。

180. 试简述当一个分子或离子配位于金属离子时，哪些因素能使这分子或离子的反应活泼性发生变化。

181. 解释为什么 $(H_3Ge)_2O$ 中 GeOGe 角是 108°，而在 $(H_3Si)_2O$ 中 SiOSi 角是 150°。

182. 说明 Si、Ge、Sn、Pb 各氧化态稳定性的变化趋势。

183. 计算(a) E(Ge—Cl)的平均键能，(b) $GeCl_4$ 中 Ge—Cl 键的内在键能，即 $E(\text{Ge—Cl})+\frac{1}{4}$激发能$(s^2p^2\rightarrow sp^3)$。应用上面计算数值和下面所给其他数据，解释第 IV 族元素的四氯化物的相对热稳定性。

M	a	状态	b	c	d	e	f
Si	−627	气	+452	+30	393	+398	494
Ge	−544	液	+372	+34	—	+502	—
Sn	−489	气	+301	+39	322	+472	439
Pb	−331	液	+196	+38	243	+607	402

$a=\Delta H_f^0(MCl_4)$、$b=\Delta H_f^0(M,g)$、$c=\Delta H_{蒸发}(MCl_4)$、$d=E(\text{M—Cl})$、$e=$激发能$(s^2p^2\rightarrow sp^3)$、$f=MCl_4$ 分子中M—Cl 的内在的键能。单位全是 $kJ\cdot mol^{-1}$。反应 $Cl_2\rightarrow 2Cl$ 的 $\Delta H=+242\ kJ\cdot mol^{-1}$。

184. 含有 $Sn(ClO_4)_2$ 和 $Pb(ClO_4)_2$ 的水溶液，在 298 K 时，与过量的铅锡合金的粉末一起振荡，达平衡时，其$[Sn^{2+}]/[Pb^{2+}]$浓度之比为 0.46，已知 $E^0(Pb^{2+}/Pb)=-0.126$ V，计算 $E^0(Sn^{2+}/Sn)$。

185. 于甲苯中以 $Co_2(CO)_8$ 处理二苯锗生成一化合 X，其组成为 C 42.1%、H 1.85%、Co 21.8%、Ge 13.5%、O 20.7%，摩尔质量为 $0.541\ kg\cdot mol^{-1}$。此物是抗磁性的，其红外光谱在 2000—2100 cm^{-1} 间有五个吸收带，另有一吸收带在 1840 cm^{-1} 处。此化合物在加压下与一氧化碳反应产生化合物 Y，它也是抗磁性的，其组成为C 42.2%、H 1.7%、Ge 12.6%、Co 20.5%、O 23.0%，在红外光谱中于 1995 cm^{-1} 至 2100 cm^{-1} 间有七个吸收谱带，但 1850 cm^{-1} 附近没有吸收谱带。提出化合物X和Y 的结构式。

对 186—189 各题中的现象说明其原因

186. NO_2^+是直线型的，而 NO_2 及 NO_2^- 则是角形的。

187. N_2 分子的第一电离能约比 NO 分子大 70%。

188. 在 NO 分子中 N—O 键的红外伸缩振动为 1876 cm^{-1}，但是 $NOBF_4$分子中 N—O 键的红外伸缩振动为 2200 cm^{-1}。

189. 氮化硼和磷化硼均为石墨型结构的晶体。

190. 应用下面的实验数据来确定下述反应各物质间的化学计量关系:



$$xTi^{3+} + y\,NH_3OH^+ + zH^+ \longrightarrow \text{产物}$$

将含$(NH_3OH)_2SO_4$ 为 58.2 mol·m^{-3} 的溶液 5.00 cm^3 加入含 $TiCl_3$ 为 105.0mol·m^{-3} 的溶液25.0 cm^3 中，未作用完的 Ti^{3+}需含 $Fe_2(SO_4)_3$ 为 57.2 mol·m^{-3} 的溶液 12.8 cm^3 来氧化。上述反应的产物是什么?

说明下面 191—194 题中现象的原因

191. 氮和磷最常见的含氧负离子为 NO_3^-和 PO_4^{3-}。

192. 在第 V 族中 NF_3 是唯一稳定的三卤化物，它不易水解。

193. PCl_3 水解生成 HCl 和 H_3PO_4，但 NCl_3 水解却生成了 HOCl 和 NH_4^+。

194. NH_3、PH_3 和 NF_3 的键角分别为 107°、94°和 103°。

195. 简述如何应用核磁共振谱说明磷的含氧负离子的结构。

196. 在简单的群论基础上，描述一个二氧化氮分子中的键合情况。

解释 197—205 各题的内容

197. NF_3 很不活泼，它既不象 NCl_3 能爆炸，也不象 NH_3 能与路易斯酸加合。

198. 某些氮化物含有奇数的电子，然而它们的结构仍能按八隅体规则解释。

199. 磷元素的化学和物理性质明显地决定于它的同素异形体的形式。

200. $(PNF_2)_3$ 的环是平面的，然而$[PN(NMe_2)_2]_4$ 具有近似于 D_{2d} 的对称性，$(NPCl_2)_4$具有近似于 S_4 的对称性，在三种化合物中 P—N(环上)的键长分别是 151、158 和 158 pm。

201. 在环四膦四氮烯中每个 P—N(环上)的"共振能"比对应的环三膦三氮烯中的稍大。

202. 氧原子的电离势比氮原子小，但是氧原子的电负性却更大些。

203. 虽然 H_2S 水溶液酸性比水强，液体 H_2S 却比水难电离。

204. 有 SF_6 存在，但是 SH_6 却未曾制出。

205. TeF_6 在冷水中水解而生成氢氟酸和碲酸的混合物，但是 SF_6 甚至在沸腾的碱液中也不水解。

206. 讨论下面的现象：将含标记 ^{35}S 的粉末状硫与 Na_2SO_3 溶液共同煮沸而能制得放射性的 $Na_2S_2O_3$。放射性的硫代硫酸钠用稀 HCl 处理，即沉淀出放射性硫，剩下的溶液无放射性。

207. 在室温下氧是气体而硫是固体，这一事实反映出第 2 周期和第 3 周期元素之间的基本差别有多大？

208. 指出 SO_2 分子中硫的哪个轨道参加 σ 键合，哪个轨道参加 π 键合。

209. S_4N_4 溶于干燥的二甲氧基乙烷中立即生成一种红色抗磁性溶液。如将溶液与钾一起震动，颜色立即改变，并且得到九条 e. s. r. 谱线，其相对强度为 1:4:10:16:19:16:10:4:1，相应于一个未成对电子与四个磁全同的 N 原子（$I=1$）之间的超精细作用。进一步将溶液与钾一起震动时，先是 e. s. r. 信号几乎消失，然后共振谱以相同的形式重现，最后又再次消失。试对上述现象提出可信的变化过程。

210. 将 $10.0cm^3SO_2$ 水溶液稀释到 500 cm^3，取稀释溶液 $10.0cm^3$ 加到 $25.0cm^3$ 碘溶液中。滴定过量碘需要 $9.30cm^3$ 含 $S_2O_3^{2-}$ 为 100 $mol\cdot m^{-3}$ 的硫代硫酸盐溶液。在另一个滴定中 25.0 cm^3 的碘溶液需相同的硫代硫酸盐溶液 22.5 cm^3。

    10.0 cm^3 S_2Cl_2（密度 1.68 $g\cdot cm^{-3}$）溶于 100 cm^3 石油醚中，得到的是有色溶液，将它慢慢地加到 50.0 cm^3 上述稀释的 SO_2 水溶液中并振荡，当有色溶液加到 68 cm^3 时，反应达到完全。水层以 KOH 水溶液进行中和，得到无水钾盐的结晶。唯一的另一产物是 KCl，它留在溶液中。

    取上述无水钾盐 50.0 mg 作为试样，溶解在 50%HCl 水溶液中，它需要与 23.2 cm^3 含 IO_3^- 为 25.0 $mol\cdot m^{-3}$ 的碘酸钾溶液完全反应。试推出(a) SO_2 和 S_2Cl_2 在水溶液中的反应方程式和(b) 无水钾盐和 KIO_3 在 50%HCl 水溶液中的反应方程式。

211. 下列氧化物具有岩盐型结构，解释其中M—O距离(pm)的变化：CaO 240, TiO 212, VO 205, MnO 222, FeO 217, CoO 212, NiO 208, ZnO（按配位数 6 计算）214。

212. 讨论半导体性氧化物作为 CO 表面氧化催剂的机理。

213. 将下列氧化物按绝缘体、n 型和 p 型半导体分类：ZnO（纤维锌矿型），Al_2O_3（刚玉型），NiO（岩盐型），Co_3O_4（尖晶石型），MgO（岩盐型）和 WO_3（氧化铼型结构）。

解释 214—216 题中所述现象的原因

214. 许多过氧化物是有颜色的。

215. 过氧化物和超氧化物的稳定性从 Li 到 Cs 依次增加。

216. 过氧化氢能兼作氧化剂和还原剂。

217. 应用简单对称原理，导出臭氧分子电子构型的定性模型。说明臭氧离子中O—O键的核间距离比臭氧中大的事实。

解释 218—224 各题的内容

218. $O+2e \rightarrow O^{2-}$过程是吸热的，但包含氧离子的化合物仍然大量存在。

219. 金属氧化物的酸碱性随金属的氧化态而变化。

220. F_2和I_2的离解能相近。

221. 已发现的卤素互化物都是抗磁性的并且都含有偶数原子。

222. I_2在环已烷或CCl_4中形成紫色溶液，但是在醚或吡啶溶液中呈棕色。

223. 在液态BrF_3中，用$KBrF_4$对$SnBr_2F_{10}$进行电导滴定，其电导率经过一个最低点。

224. 元素在它们的氟化物中比在它们的碘化物中倾向于显示较高的氧化态。

225. 220K 时在全氟代戊烷溶剂中，溴与臭氧反应得到固体 A，A 被 NaOH 水溶液水解为Br^-和BrO_3^-离子。用过量的 KI 和 HCl 处理溶液即释放出碘，每摩尔 A 所产生的碘，滴定需要 5 摩尔$Na_2S_2O_3$。在全氟代戊烷中 A 与F_2反应得到无色结晶 B，B 含有 61.1%的 Br。当将 B 温热时，每摩尔 B 放出 1 摩尔O_2和$\frac{1}{3}$摩尔Br_2，并留下 C，C 是一种黄色液体具有大的偶极矩。C 与 KF 反应得到结晶 D，D 含有 20.0%K，41.0%Br 和 39.1%F。指出 A、B、C 和 D 的结构。

226. 在SOF_6的^{19}F n.m.r. 谱线中有两条氟的共振谱线，相对强度为 5:1，分别是二重峰和六重峰，指出SOF_6的结构。

227. 有一化合物实验式为C_3F_9NS，它的^{19}F n.m.r. 谱中有一个七重峰和一个四重峰。谱线相对强度是 1、6、15、20、15、6、1 和 16、48、48、16。指出此化合物的结构。

228. 在加热下，金属M与Cl_2反应得到液体化合物 A、当用过量金属处理时 A 可以转变成固态 B。B 在盐酸溶液中能将：(a) Hg^{II}盐还原为Hg^I，然后变为 Hg，(b) 硝基苯还原为苯胺，(c) Fe^{3+}还原为Fe^{2+}。化合物

A 与 C_6H_5MgBr 反应得到产物 C，C 仅含有碳、氢和M。假如将 A 和 C 共热，得到一种新的化合物 D，D 水解能产生 HCl 和一种聚合物。假如通 H_2S 于 B 的 HCl 溶液中则得到黄色沉淀 E，E 溶解在硫化铵溶液中生成化合物 F。试鉴定金属M和 A 到 F 各化合物。

229. BrF_5 具有四角锥形结构，描述出你将能见到的 BrF_5 的 ^{19}F n.m.r. 谱线，(顶角上的氟受屏敝较少，并忽略 Br 核自旋的影响)。

230. 化合物$(CF_3)_3N$ 与$(CH_3)_3N$ 不同，它没有碱性，试说明理由。

231. ClF 中的键长和 BrF 中的键长比各自的单键共价半径之和缩短约为 5%和 7%，对此事实作出解释。

232. 电解 NaCl 溶液生成含有 NaCl、NaClO 和 $NaClO_3$ 的溶液。将醋酸和过量 KI 加入 25.0 cm^3 这种溶液中，滴定析出的碘需要含有 1.00 $kmol \cdot m^{-3}$ 的硫代硫酸钠溶液 18.75 cm^3。此反应中仅 ClO^- 被还原而 ClO_3^- 不被还原。

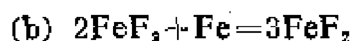
再取 25.0 cm^3 该溶液加入过量的 Fe^{2+} 离子，将溶液加热到沸点然后冷却。此过程中有 5.40×10^{-2} mol Fe^{2+} 被氧化。在这里 ClO^- 和 ClO_3^- 都被还原。

再另取 25.0 cm^3 该溶液，用 SO_2 将其完全还原，并将氯离子用 AgCl (2.8668g)沉淀析出。计算溶液中 Cl^-、ClO^-和ClO_3^-的浓度。

233. 在碱性溶液中，将$(SCN)_2$ 水解得到硫酸根离子、氰离子和硫氰根离子。根据这一反应把$(SCN)_2$归入类卤素是恰当的吗？

234. 从下列生成焓：$\Delta H_f^\circ(FeF_2) = -830\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_f^\circ(FeF_3) = -1058\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_f^\circ(MgF_2) = -1104\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_f^\circ(MgF) = -350\ kJ \cdot mol^{-1}$ (后者是假定 MgF 的晶格能与 NaF 相同而计算出来的)，计算下列各反应的标准变焓。


(a) $2FeF_3 = 2FeF_2 + F_2$


(b) $2FeF_3 + Fe = 3FeF_2$


(c) $2MgF = MgF_2 + Mg$

用你的结果说明过渡金属与非过渡金属之间化学性质的主要差别。

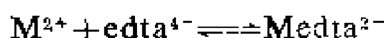
235. 給出具有 C_{4v} 对称性的正方锥形分子ML_5的 d-轨道分裂图形。

236. 试解释第一过渡系元素的许多性质都与较重的两个过渡系元素不相同这一事实。

237. 讨论下列络合物的 pβ值：$Cuen^{2+}$, 10.72；$Cudmen^{2+}$, 9.72；$Cutmen^{2+}$,

7.20.（$en = NH_2CH_2CH_2NH_2$，$dmen = CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$ 和 $tmen = (CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$）。

238. 对于下述反应



$$M^{2+} + edta^{4-} \rightleftharpoons Medta^{2-}$$

（$H_4edta = EDTA$）几种金属的稳定常数的对数值如下：

M	pK_1
Mn	13.6
Fe	14.3
Co	16.2
Ni	18.6
Cu	18.8
Zn	16.3

试讨论这种变化趋势。

239. 分子式为 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 的深绿色盐刚溶解于水中时，即加入 $AgNO_3$ 使产生白色沉淀，但当过滤除去沉淀并加热溶液时又进一步有 AgCl 沉淀产生。试加以说明。

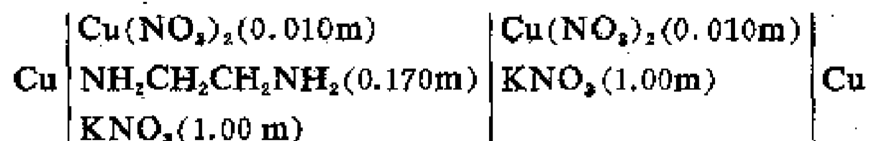
240. 当加入 EDTA 的钠盐时，悬浮于水中的草酸钙即行溶解。试加以说明。

241. 用纯自旋的磁矩公式预言(a) 六氟络铁(III)酸钾，(b) 六氰络锰(III)酸钠，(c) 六氨络铬(III)硫酸盐的磁矩。

242. 一个抗磁性络合物试样(83.5 mg)，组成为 $CoCl_3en_2H_2O$，摩尔质量为 0.303 $kg \cdot mol^{-1}$，溶解在水中并流经一个氢型阳离子交换柱，流出的酸需要用 11.0 cm^3 含有 50.0 $mol \cdot m^{-3}$ OH^- 离子的 NaOH 水溶液中和。写出络合物的离子式并指出阳离子可能的结构。

243. 一束单色光通过一厚度为 3.00 cm 含有 2.0 $kmol \cdot m^{-3}$ 无机化合物的水溶液时，强度减弱 80%。溶液的消光系数是多少？

244. 下述电池



$$Cu \left| \begin{array}{l} Cu(NO_3)_2(0.010m) \\ NH_2CH_2CH_2NH_2(0.170m) \\ KNO_3(1.00\ m) \end{array} \right| \begin{array}{l} Cu(NO_3)_2(0.010m) \\ KNO_3(1.00m) \\ \end{array} \left| Cu \right.$$

在 298 K 的 emf 是 +0.535 V，假定在左边间隔中仅有乙二胺络合物存在，计算络离子$[Cuen_2]^{2+}$ 的 $p\beta_2$。假定离子强度相等时相对活度正

比于溶液中的重量摩尔浓度。

245. $[Pd(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)Cl]^+$ 离子的取代反应快而 $[Pd(Et_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NEt_2)Cl]^+$ 离子的取代反应则很慢。试加以说明。

246. 解释下述事实：当 D_2O 代替 H_2O 作溶剂时，电子从 Fe^{2+} 转移到 Fe^{3+} 的速率降低二倍。

247. 讨论下面各对物质之间进行电子转移反应时活化能的差异：

	$E_A/kJ\cdot mol^{-1}$
(a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$和$[Fe(CN)_6]^{3-}$	19.6
(b) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$和$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	56.5

在pH 4 以上 $CoNO_2(NH_3)_4H_2O^{2+}$ 离子水合作用的一级反应速度常数形式是 $k=k_1+k_2/[H^+]$。在 pH2—11 范围，反式 $Co(NO_2)_2\,bipy^{2+}$ 离子水合作用的 $k=k_1$[络合物]（与$[H^+]$无关）。试讨论这一结果。

248. 反应



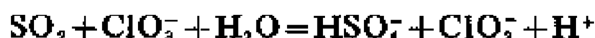
$$Co(NH_3)_6^{3+}+6H_3O^+ \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{3+}+6NH_4^+$$

的 ΔG^0 大约是 $-200kJ\cdot mol^{-1}$。然而在酸性水溶液中六氨络钴(III)离子能长时间地保留。试说明这个事实。

249. 你预测下列络合物中哪些是不稳定的，哪些是稳定的？(a) $V(H_2O)_6^{2+}$，(b) $V(H_2O)_6^{3+}$，(c) FeF_6^{3-}，(d) $Co(CN)_6^{3-}$，(e) CoF_6^{3-}，(f) $Nien_3^{2+}$。

250. 为什么以六水络铬(II)离子还原$Co(NH_3)_6^{3+}$离子较还原 $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ 离子要慢得多？

251. 在下列反应中



$$SO_2+ClO_3^-+H_2O=HSO_4^-+ClO_2^-+H^+$$

以氧-18 进行的研究表明每个 HSO_4^- 离子中含有一个来自氯酸根的氧原子。试说明这个现象。

252. 镧系+3 价离子的络合物仅 La^{3+}，Gd^{3+} 和 Lu^{3+}具有与纯自旋公式相一致的磁矩，试加以解释。

253. $Mn^{2+}(d^5)$的八面体络合物室温时磁矩大约是 5.9 μ_B 或 1.7 μ_B，$Sm^{3+}(f^5)$的八面体络合物磁矩大约是 1.6 μ_B。试加以说明。

254. 用高能质子照射稳定同位素($Z=81$，$A=205$)只产生两种完全相同的裂变碎片。写出这一过程的核反应方程式，并且提出其产物进行放射

性衰变的可能方式。

255. TiF_4 与单齿配位体 L 形成六配位数的络合物 TiF_4L_2，在此络合物中 ^{19}F 的 n. m. r. 谱线有两个相等强度的 1:2:1 三重峰。当一个 L 被另一个配位体 Y 取代时得到一个络合物，具有一个由两个双重峰组成的双重峰和两个 1:2:1 的三重峰组成的双重峰，每一个的面积是前述双重峰组成的双重峰面积的一半。推论这些同分异构体是顺式还是反式。

256. 77K 时化合物 $VO[(CH_3CO)_2CH]_2$ 在凝固的 $CHCl_3$ 中显示出一个 e. s. r. 谱。试预言它的主要特性。I(钒) $=\frac{7}{2}$。

257. 加钒酸铵水溶液到草酸铵和草酸的热溶液中能制成蓝色的草酸钒酸盐。应用下面实验结果找出分子式 $(NH_4)_xVO(C_2O_4)_y\cdot 2H_2O$ 中的 x 和 y 值。

一份络合物样品重 237.4 mg，溶解在过量的热的稀 H_2SO_4 中，滴定它时，需要 38.95 cm^3 含有 19.4 $mol\cdot m^{-3}$ $KMnO_4$ 的高锰酸钾溶液。

当加少量亚硫酸钠晶体到溶液中并加热时，溶液变为蓝色。使溶液沸腾逐出过量的 SO_2 然后冷却。滴定它时只需要相同的 $KMnO_4$ 溶液 7.80 cm^3。

在实验的 pH 值下，$E^0(H_2SO_4/H_2SO_3)$ 的值位于 E^0(钒(V)/钒(IV))和 E^0(钒(IV)/钒(III))之间。

258. 配平下述两个方程式，用化学计算的数字代替字母 a 到 k：


(i) $aVO_2^+ + bSO_2 = cVO^{2+} + dSO_4^{2-}$


(ii) $eVO^{2+} + fMnO_4^- + gH_2O = hVO_2^+ + jMn^{2+} + kH^+$

钒酸铵溶液(25 cm^3)用 H_2SO_4 酸化，加热到沸腾，并通入 SO_2 进行还原。将过量 SO_2 煮沸除去以后，这溶液需加入 23.2 cm^3 含有 2.960 $kg\cdot m^{-3}$ $KMnO_4$ 的高锰酸钾溶液才能得到持久的粉红色。计算钒酸铵溶液中的含钒量。

在另一个实验中，将 10 cm^3 上述钒酸铵溶液酸化以后通过锌汞齐柱进行还原。从柱中洗涤出的紫色溶液需要加入上述 $KMnO_4$ 溶液 27.8 cm^3 方能产生持久的粉红色。计算在紫色溶液中钒的氧化态是多少？

259. 讨论下面的现象：

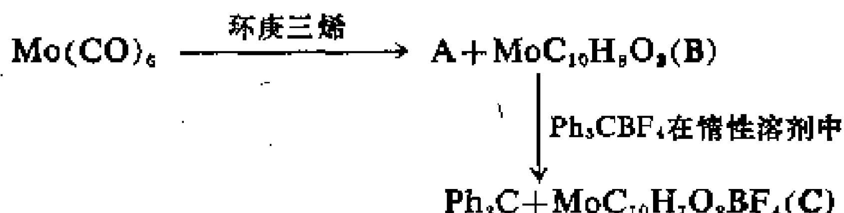
在 750 K 时，用 Al 还原 $NbBr_5$ 和 $TaBr_5$ 都能得到实验组成为 M_3Br_7 的深绿色的抗磁性产物。将 $TaCl_5$ 进行类似还原得到的深棕色 Ta_2Cl_5 则是顺磁性的，在 293 K 其 $\mu_{eff}=1.46\mu_B$。$NbCl_5$ 和 $NbBr_5$ 在 KX (X＝Cl 或 Br) 存在下能被金属 Nb 还原得到深绿色，抗磁性的 $K_2Nb_3X_9$。

所有的还原产物溶解在稀 HCl 中都得到绿色溶液，并能从这些溶液中析出化合物 $M_3X_7\cdot4H_2O$ 结晶。用 $AgNO_3$ 处理这些溶液时，每三摩尔M只能产生一摩尔 AgX。

260. 把氯化钼(III)溶解在盐酸中得到结晶的络合酸 A($Mo_6Cl_{14}H_{18}O_8$)。测量此晶体在硝基苯溶液中的导电性表明 A 是 1:2 的电解质。在溶液中将 A 与 $^{36}Cl^-$ 混合，结果每一个 A 分子交换了六个 Cl 原子，反应对 A 来说是一级的，对 Cl^- 是零级的。将 A 在真空中加热，得到实验式为 $MoCl_2$ 的化合物。假如 A 用稀的氨溶液处理然后在 470 K 时真空下脱水，即得到化合物 B，$Mo_6Cl_8H_4O_4$。在稀的碱溶液中取代 B 中氯的过程进行缓慢，这反应对 B 是一级的，对 OH^- 也是一级的。提出 A 和 B 的结构并且解释上述动力学结果。

261. 用 KCl 和 $CrCl_3$ 共同熔化制得化合物 A。取 200 mg 试样 A 将其中铬氧化成 $Cr_2O_7^{2-}$，所得的 $Cr_2O_7^{2-}$ 能从过量KI 溶液中释放出 1.1075×10^{-3}mol I_2。A 中的氯以沉淀法测定，于含有 200 mgA 的溶液中加入过量的 $AgNO_3$ 的 HNO_3 溶液沉淀出 478 mgAgCl。假定 A 中只含有元素 K、Cr 和 Cl，计算它的实验式，并且指出它里面氯铬酸离子的可能结构。

262. 提出化合物B和C的可能结构，根据：



$$Mo(CO)_6 \xrightarrow{\text{环庚三烯}} A + MoC_{10}H_8O_3(B)$$

$$\downarrow \text{Ph}_3\text{CBF}_4\text{在惰性溶剂中}$$

$$Ph_3C + MoC_{10}H_7O_3BF_4(C)$$

A 是摩尔质量为 0.028 kg·mol⁻¹ 的气体。B 的红外吸收光谱在 1880—2000 cm^{-1} 范围内有三条吸收带，在质子 n.m.r. 谱中有强度相同的四个峰。它是非电解质。C 是电解质，在 1950—2030 cm^{-1} 范围内它有三条红外吸收光谱，但在质子共振谱中仅有一个峰。

263. Cr(84%)的主要同位素的核自旋为零。$K_3[Cr(CN)_5NO]$在稀的水溶液中的 e.s.r. 谱的主要特征是含有等强度的三重谱线。对于 N-14, $I=1$。论述此络合物中铬的氧化态。

264. 讨论下列化合物中羰基伸缩频率的变化趋势。

	吸收峰/cm^{-1}
$Py_3Mo(CO)_3$	1888和1746
$(Ph_3P)_3Mo(CO)_3$	1949和1835
$(Ph_3As)_3Mo(CO)_3$	1957和1847
$(Cl_3As)_3Mo(CO)_3$	2031和1992

265. 一氧化氮与$Mn(CO)_5I$反应，产物之一，A是一个绿色固体含31.8% Mn 和 24.3% N。它在苯中是非电解质，并且在 2088 cm^{-1}、1823 cm^{-1} 和 1734cm^{-1} 表现出强的红外线吸收。A与三苯基膦反应得到更绿的固体B含13.5%Mn，10.3%N 和 7.6%P。它是抗磁性的，在苯中是非电解质，摩尔质量为 0.407 $kg\cdot mol^{-1}$，并且在 1781 cm^{-1}和 1688cm^{-1}处具有红外吸收。指出A和B的结构。

266. 写出二氧化碳与 K_2MnO_4 的碱性溶液反应的平衡离子方程式。

267. 含有 584 mg 固体$MnSO_4\cdot 4H_2O$ 的溶液与 29.8 $cm^3$$KMnO_4$ 溶液A在冷的和有过量 H_2SO_4 存在下反应产生一种红色溶液。这溶液的颜色能被 34.5 cm^3 含有 37.24 $kg\cdot m^{-3}$ $FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$ 的溶液B褪色。在另一个滴定中，25 cm^3 B 等当量于 21.6 cm^3 溶液A。用这些数据确定红色溶液中锰的氧化态并写出 Mn^{2+}与 MnO_4^- 反应的离子方程式。

268. 化学式为$MnRe(CO)_{10}$的化合物是抗磁性的。并且在 2000 cm^{-1}以下没有羰基的红外线吸收，根据这种事实能作出什么结论？

269. 在冷的条件下，用 $CH_2=CHCH_2Br$ 处理 $NaMn(CO)_5$ 得到摩尔质量为0.236 $kg\cdot mol^{-1}$的产品A，其质子核磁共振谱中有相对强度 1:1:1:2 的四条谱线。当加热时A转变为B，B的摩尔质量为 0.208 $kg\cdot mol^{-1}$，并具有相对强度为 2:1:2 的三条质子共振谱线。指出A和B的结构。

270. $Re_2(CO)_{10}$和 $Re_2Cl_8^{2-}$中都有 Re—Re 键的结构。羰基铼是具有 D_{4d} 对称性的分子而含氯的络阴离子为 D_{4h} 结构。对此加以可能的解释。

271. 0.426g 的 $ReBr_3$ 溶解在丙酮内并且以 0.120 gPh_3PHBr 处理，几乎能得到理论得率的深红色化合物，经再结晶后，得知其组成为 C，13.3%；

H, 1.0%; Br, 49.5%; Re, 34.3%; P, 1.9%。在硝基苯溶液中它表现为1:1的电解质。在丙酮中它表现的摩尔质量是 $0.810\ kg \cdot mol^{-1}$。论述这化合物和它的结构。

272. 在加压下390K时$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Mn$与CO反应得到一种易挥发的黄色固体A，其组成为C, 47.1%; H, 2.5%; Mn, 26.9%。它在约2000 cm^{-1}处具有强的红外吸收。A试样(0.100g)与吡啶反应得到 $11.0cm^3$ CO(273 K和101 kPa)和一种不易挥发的产品B，其分子量为255。化合物A也与丁二烯反应得到C, C的分子量为202，在红外光谱中它只含有单一羰基伸缩吸收谱线。A在醋酐中也能与浓H_2SO_4反应得到固体D，它是一种组成为$C_8H_5MnO_6S$的强酸，0.171 g D试样需要6.03 cm^3含100 $mol \cdot m^{-3} OH^-$的NaOH水溶液中和。写出A、B、C和D的结构式。

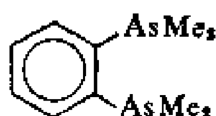
273. 根据下列知识讨论$(Ph_3P)_2NiCl_2$中的键：它是蓝色的，在580 nm(ϵ=14.2 $m^2 \cdot mol^{-1}$)和927 nm(ϵ=14.9 $m^2 \cdot mol^{-1}$)处具有两条主要的吸收带。在丙酮中它是一个非导体，偶极矩约为2×10^{-29} C·m。在n.m.r.谱中邻位和对位的氢原子比Ph_3P中相应位置的质子有相当大向着高场的化学位移，但是间位氢原子共振谱的位移是朝着低场方向的。在300K时磁矩是3.41 μ_B。

274. 一个仅含有铁和Fe_2O_3的样品溶解在HCl中并用微过量的$SnCl_2$水溶液还原。用$HgCl_2$处理以去掉过量的$SnCl_2$，然后稀释这溶液并加入含有H^+, Mn^{2+}, SO_4^{2-}和PO_4^{3-}离子的溶液。假如处理后的样品0.225g需要37.5 cm^3含有3.132 $kg \cdot m^{-3}$ $KMnO_4$的高锰酸钾溶液与它反应，计算样品中Fe和Fe_2O_3的百分率。

275. 已知Co^{II}、Fe^{III}和Cr^{III}在配位体氧所组成的八面体配位场中产生的平均分裂能分别是111 kJ·mol, 171 kJ·mol和208 $kJ \cdot mol^{-1}$，试预言由$CoCr_2O_4$和$CoFe_2O_4$所形成的尖晶石的类型(常式或反式)。假定四面体配位的分裂能是相应八面体场中数值的$\frac{4}{9}$。

276. 化合物邻苯撑双(二甲胂)(diars)[1]与$NiCl_2$反应得到一个红色络合物$Ni(diars)_2$①Cl_2，它能被氯氧化成$Ni(diars)_2Cl_3$，磁性测量表明它每个离子含有一个未成对电子。用发烟HNO_3和$HClO_4$进一步氧化得到

① 原文有误，该化合物不叫diarsine，而应叫diars——译者注。



深绿色的正二价的络离子。讨论上述三个化合物的立体化学结构。二价正离子可能的磁矩是多少？

277. 室温下 Ni^{II} 的四面体络合物的顺磁矩总是在 3.5 到 $4.2\mu_B$ 的范围内。试加以解释。

278. 对称的 μ-二羟基四乙二胺络二钴 (III) 四氯化物与盐酸反应得到产品 $Co(en)_2Cl_2$，它可以拆分为几种光学异构体。当它在酸溶液中保持一些时候以后即改变颜色并生成一种不能拆分的同分异构体。加以说明。

279. 说明为什么 $K_4Fe(CN)_6$ 的穆斯堡尔谱只有一个单峰，而(a) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$和(b) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的穆斯堡尔谱都有双峰。

280. 将 F^- 离子加入到弱酸性的 $FeCl_3$ 溶液中 (a) 溶液褪色，(b) 减少了 $FeCl_3$ 的氧化能力，(c) 干扰硫氰酸盐对 Fe^{3+}的检验。试加以解释。

281. Fe^{III}/Fe^{II} 电对的氧化还原电位在没有络合剂存在的水溶液中是 +0.76 V，但是有过量的 EDTA 存在时电位值仅为 −0.12 V。试加以说明。

282. $Fe(CO)_5$ 偶极矩为零。这在分子的形状方面能说明什么问题？

283. 无水的氯化铁(III)与无水的乙二胺反应得到含有 18.2%Fe，23.1%Cl 和 27.4%N 的白色化合物。其顺磁矩为 $4.0\mu_B$，并且可以拆分为几种光学异构体。指出此化合物可能的结构。

284. 提出一种可能的理由，说明为什么 Fe_3O_4 是反式尖晶石型结构而 Co_3O_4 是常式尖晶石型结构。

285. 金属M溶解在稀 HCl 中产生一种正离子，其顺磁矩为 $5.0\mu_B$。在完全没有氧的条件下将 OH^- 加到溶液中产生白色沉淀物A，A暴露在空气中即转变成绿色并最后成为棕色固体 B。经灼烧，B 产生一棕色固体 C，C 经温和地还原即产生铁磁性的黑色固体 D。B 溶解在稀 HCl 中，生成溶液 E，它能将 KI 氧化成 I_2，而假如在加入碘化钾之前先加过量的 F^-就不会发生氧化反应。当Cl_2通过 B 在浓的氢氧化钠水溶液中的悬浮体时，得到一红色溶液 F。加 $BaCl_2$ 能自溶液中沉淀出红棕色固体 G，G 为一种非常强的氧化剂。试鉴定出该金属M和从 A 到 G 各化

合物。

286. 有两个化合物分子式都是 $CoBr(SO_4)(NH_3)_5$。一个是红色的化合物，溶解在水中得到的溶液加入 $AgNO_3$ 溶液时产生 AgBr 沉淀，但是加入 $BaCl_2$ 时没有沉淀生成。另一个是紫色的化合物，与 $BaCl_2$ 产生沉淀但与 $AgNO_3$ 不生成沉淀。说明用什么样的结构才能解释这两个化合物的性质。按斯托克符号它们应该叫什么名称？

287. 化合物 $NiI_2(HPPh_2)_2$，是从 NiI_2 与二苯基膦反应获得的，它在固体状态是抗磁性的单分子，在硝基苯中是非电解质，具有很小的偶极矩，^{31}P 的 n.m.r. 谱指出两个 P 原子的环境完全相同。画出此化合物可能具有的结构式。

288. 钴、一氧化碳和氢之间反应产生一种淡黄色固体 A($M=0.172\ kg\cdot mol^{-1}$)，A 在 2059 cm^{-1} 处有一很强的红外吸收谱线。在质子共振谱中有一个很强的单一谱带。化合物A在它的熔点以上即失去氢并得 B($M=0.342\ kg\cdot mol^{-1}$)。B与Li在乙醚中反应，放出一种气体 C($M=28\ g\cdot mol^{-1}$)，从溶液得到一种深红色的结晶 D。D 含有 Co, 38.1%；Li, 1.5%； C, 25.9%，并在红外线的2080 cm^{-1}, 1850 cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处有三个鲜明的 CO 吸收谱带，$M=0.464\ kg\cdot mol^{-1}$。试鉴别A、B、C 和 D。

289. 有紧密堆积的 N 个金属原子，这里 N 是很大的一个数目。(a) 其中有多少八面体空间？(b) 有多少四面体空间？(c) 假定在 α-Co 中 Co的金属半径是 126 pm，在不破坏其晶格的条件下向其四面体空间能容纳粒子的最大半径是多少？

290. $Fe(CO)_5$ 的醋酸和醋酸酐溶液在阳光下暴光之后产生一个青铜色的固体 A，A 的红外光谱在约 2000 cm^{-1} 和 1830 cm^{-1} 处有吸收带。它的质谱中，在质量数为 364, 336, 308, 280 和 252 处有弱的峰，在质量数为 196, 168, 140, 112, 84 和 56 处有强的峰。化合物A在苯中于压力下 340 K 时与 $Me_2P\cdot PMe_2$ 反应得到橙色固体 B，B 的实验式为 $C_6H_6FePO_4$。由于它分子末端有 CO 基团，所以它的红外光谱出现吸收峰。在 B 的质谱中由于有 $Fe_2P_2Me_4(CO)_n^+[n=0-8]$碎片，而产生的强峰，和由于有 $FeP_2Me_4(CO)_m^+[m=0-4]$ 碎片，而出现的弱峰。在A和B的穆斯堡尔谱中都有双峰，在A中双峰相距 0.43 $mm\cdot s^{-1}$，在 B 中相距 2.58 $mm\cdot s^{-1}$。假定铁离子仅有 ^{56}Fe，试提出A和B的结构。

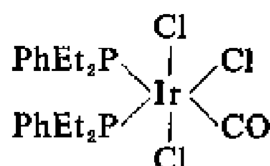
291. 五羰基铁与分子式为$C_{10}H_{12}$的碳氢化合物一起于470 K回流产生摩尔质量为0.354 kg·mol⁻¹的化合物A，A含Fe，31.57%；C，47.49%；O，18.09%和H，2.85%。当加热A时它转变成抗磁性的橙色固体B，含Fe，30.03%；C，64.52%和H，5.42%。用硝酸处理B，即转变为一蓝色顺磁性的化合物。写出A和B的结构式。

292. 四氧化锇与过量二正丁基苯基膦在乙醇和浓HCl中反应得到一红色化合物A，A含52.4%C和11.1%Cl，实验测定其摩尔质量为0.955 kg·mol⁻¹、室温下的磁矩为$2.2\mu_B$。将A与CCl_4一起回流几天即产生一黄色化合物B，B含有43.3%C和18.3%Cl，它的摩尔质量为0.783 kg·mol⁻¹。试鉴别化合物A和B。

293. 钌形成一络合物$RuClH(Et_2PCH_2CH_2PEt_2)_2$，当它溶解在$CHCl_3$中时，其质子n.m.r.谱在$\tau=31.8$处有对称的五重谱线，相对强度为1:4:6:4:1。指出此络合物的结构。

294. 络合物$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$有α形和β形。α形与草酸反应生成$Pt(NH_3)_2C_2O_4$，但是β形与相同的试剂反应却得到$Pt(NH_3)_2(C_2O_4H)_2$。试说明为什么会如此？用什么物理方法能够区分α形和β形？

295. 络合物



的偶极矩为9.65 D，在红外光谱中羰基的吸收谱线在2008 cm⁻¹处，它与乙醇反应生成一重排的单分子产物，化学式为$HIr(PEt_2Ph)_2Cl_2CO$，偶极矩仅为1.2 D。红外光谱中的羰基吸收谱线约位于2100 cm⁻¹，另在2008 cm⁻¹处有一附加吸收谱线。它的n.m.r.谱包含强度比为1:2:1的三重峰，中心在$\tau=19.0$处，在开始的原料中并不存在这种三重峰。指出这种产品的结构。

296. $IrCl_3$与$(C_6H_5)_3P$在二甲基甲酰胺和甲醇中反应得到一络合物A，经分析，含C，56.9%；H，3.8%；Cl，4.6%；Ir，24.7%；P，7.9%。测得摩尔质量为0.780 kg·mol⁻¹。在红外光谱中1950 cm⁻¹处有强的单一吸收谱线。^{31}P的n.m.r.谱中有一个峰，唯一的质子n.m.r.谱吸收谱线在$\tau=2.8$处。此络合物于四氢呋喃中在CO压力为2×10^5 Pa

下与钠汞齐反应得到一络合阴离子B，B再与$(CH_3)_2SnCl_2$反应得到一中性的络合物C。C的红外光谱在2000 cm^{-1}处有一个强的单峰，在质子n. m. r. 谱中有两个吸收区($\tau=2.58$处是复合的，强度为5；$\tau=8.96$处是带有少量偶合的三重峰，强度为1)，在^{31}P的n. m. r. 谱中有一个单峰。C含有C, 43.1%；H, 2.9%；Ir, 31.3%；Sn, 9.7%；P, 5.1%。摩尔质量为1.23 $kg \cdot mol^{-1}$。提出A，B和C可能的结构。

297. 钌形成一系列的络合氢化物具有通式为$RuXH(PEt_2CH_2CH_2PEt_2)_2$，其中X=I, Br, Cl, SCN, NO_2, CN。它们是抗磁性的并且在硝基苯中溶液不导电。化合物中X=Cl的红外光谱在1938cm^{-1}处有一强的吸收谱线，对于X=Br时则在1945 cm^{-1}；X=SCN时，在1919 cm^{-1}；X=CN时，在1803 cm^{-1}。偶极矩在3.8—5.0 D的范围内。(对比反式$PtHCl(PEt_3)_2$是4.2 D)。它们的质子n、m、r、谱在$\tau\sim27$处都有强度比为1:4:6:4:1的五重峰。试提出一个共通的结构并解释这些红外线数据。

298. 从下面的实验结果计算$CuSO_4$在288 K时的溶解度。重5.092g的饱和溶液样品加水精确地制成100 cm^3溶液。取10.0 cm^3这种溶液，用过量KI处理，析出的碘足够氧化14.0 cm^3含有$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 9.126 $kg \cdot m^{-3}$的硫代硫酸钠溶液。

299. 提出理由说明为什么$Ag(NH_3)_2^+$的$p\beta_2$是7.2而$Ag(en)^+$的$p\beta$仅是6.0。

300. E^0, $Au^{3+}/Au^+=1.2$ V和E^0, $VO_2^+/VO^{2+}=1.2$ V。提出实验条件，在这条件下VO_2^+能用来氧化Au^+到Au^{3+}。

301. 说明$CuSO_4 \cdot 5H_2O$和$Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$之间磁性的不同。前者$\mu_{eff}=1.95\mu_B$并且与温度无关，但是后者在室温下$\mu_{eff}=1.39\mu_B$，在130 K时$\mu_{eff}\sim0$。

302. AgCl的溶解度(对水的重量比)在291K时是2.41×10^{-7}。计算在室温下的溶度积。

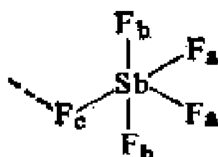
303. 说明为什么当固体氧化锌在真空中加热时导电性增加。

304. 含有1.00 $mol \cdot m^{-3}$的$Cd(NO_3)_2$溶液加入到体积相等的含有1.00 $kmol \cdot m^{-3}$的KCN溶液中再加入足够量的可溶性硫化物(含S^{2-}为1.00 $mol \cdot m^{-3}$)。用计算说明是否有CdS从溶液中沉淀出来。CdS的溶度积是7×10^{-25}，$Cd(CN)_4^{2-}$的总稳定常数是1.3×10^{17}。

305. CdS 的溶度积 K_s 是 7×10^{-25}。有一镉盐溶液 Cd^{2+} 浓度为 1.00 $mol\cdot m^{-3}$，用 H_2S 气体饱和(平衡浓度为 100.00 $mol\cdot m^{-3}$ H_2S)镉盐溶液，问在 pH=0 时此溶液中会有 CdS 沉淀析出吗？H_2S 第一和第二电离常数分别是 10^{-7} 和 10^{-14}。在 pH=2 时，将会发生什么？

习题答案

1. (a) C_s, (b) C_{2v}, (c) C_{2h}, (d) D_{2h}, (e) D_{3h}, (f) D_{6h}, (g) D_{4d}, (h) $D_{\infty h}$, (i) C_{2v}, (j) D_{2h}, (k) D_{3h}, (l) T_d, (m) C_{3v}, (n) $C_{\infty v}$。
2. (a) C_3, (b) D_2, (c) C_{4h}, (d) D_{6h}, (e) D_{5d}, (f) D_{5h}。
3. (a) $B(OH)_3$, (b) Al_2Cl_6, (c) BCl_3, (d) $H_3B\cdot NH_3$, (e) BH_4^-, (f) $AlCl_6^{3-}$, (g) $B_{12}H_{12}^{2-}$。
4. $A_r \doteq 6.941$。
5. $A_r = 24.31$。
6. 每个原子 4.54pJ。
7. 每个核子 1.40 pJ。
8. 27fJ。
9. 275fJ(1.71MeV)。
10. 氟原子相互交换位置。在 73K 的溶液中有两种不同的氟原子环境。
11. SbF_5 是一个粘滞性的液体，它必定缔合。可以认为它是通过顺式氟桥而进行缔合。



12. 两种不同环境的磷原子数的比率为 3:1,



13. H峰于 300K 在 ^{205}Tl 旁分裂。
14. (a) 两个相等强度的峰，(b) 三个相等强度的峰，(c) 两个相等强度的峰，(d) 七个相等强度的峰，(e) 四个相等强度的峰。
15. (a) 一个峰，(b) 七个等强度峰，(c) 四个等强度峰，(d) 两对等强度峰，(e) 两个等强度峰。
16. 常数值越大，I—X 键的极性也越大：I—Cl>I—I, $I—CI_3>I—CHI_2>I—D>I—CH_3$, Li—I>K—I。

17. 同质(异能)素位移数据表明了穆斯堡尔原子上 s 电子密度的关系：$I^{VII}(s^0p^0) < I^{-I}(s^2p^6) < I^{V}(s^2p^0)$，$Sn^{II}(s^2p^0) > Sn^0(sp^3) > Sn^{IV}(s^0p^0)$，$Cp_2Sn$ 中的锡是 Sn^{II}，而 Ph_2Sn 是以 Sn—Sn 键进行聚合的，所以其中的锡是 Sn^{IV}。

18. 1.325×10^{-25}J。

19. 599.6nm。

20. 242.5pm。

21. 1.882×10^{-20}J。

22. 16.02aJ。

23. $5.93\times10^{6}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$。

24. 23.07nN。

25. −1.153aJ。

26. 468.3nm。

27. 2.2e。

28. 8.1e。

29. 有大的交换稳定性。

30. 4.579 $\mathrm{MJ\cdot mol^{-1}}$。

31. 89 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

32. 4.32×10^{-5}。

33. $4.56\times10^{-23}\mathrm{A\cdot m^2}=4.91\mu_B$。

34. $5.92\mu_B$。

35. $\frac{4}{3}$。

36. $4.14\mu_B$。

37. (a) 3，(b) 1，(c) $\frac{1}{2}$，(d) 1。

38. 280$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

39. 274$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

40. 416$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

41. 2.74。

42. 2.21。

43. 224pm。

44. 663$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

45. $3.964 MJ \cdot mol^{-1}$。

46. $762 kJ \cdot mol^{-1}$。

47. $35 kJ \cdot mol^{-1}$。

48. 193pm。

49. 174pm。

50. 54pm。

51. $1.74 MJ \cdot mol^{-1}$。

52. 228pm。

53. $-1.075 MJ \cdot mol^{-1}$。

54. (a) 畸变四面体(即三角双锥体在三角平面上少一个原子), (b) 直线型, (c) 四面体, (d) 四面体, (e) 四面体, (f) V字形, (g) 直线型, (h) V字形, (i) 四面体, (j) 四面体, (k) 与(a)同, (l) V字形, (m) 三角形, (n) 八面体。

55. (a) $2.27 \times 10^{-47} kg \cdot m^2$, (b) 160.4pm。

56. $3.4 cm^{-1}$。

57. $1.87 \times 10^3 N \cdot m^{-1}$。

58. $1.80 \times 10^{-30} C \cdot m = 0.54 D$。

59. $3.42 \times 10^{-41} F \cdot m^2$。

60. (a) $3.53 \times 10^{-30} C \cdot m$, (b) C原子在其杂化轨道上有一孤对电子指向氧原子。

61.

(a)

$$
\begin{array}{ll}
\quad — & d_{z^2} \\
\quad — & d_{xz} \\
— \ — \ — & d_{x^2-y^2},\ d_{xy},\ d_{yz} \\
— \ — \ — & d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz}
\end{array}
$$

(b)

$$
— \ — \quad d_{z^2},\ d_{x^2-y^2}
$$

62. $204 kJ \cdot mol^{-1}$。

63. (a) 11, (b) 9。

64. d^2, d^5 及 d^7。

65. 参阅 6·3·4。

66. 参阅 6·3·6。

67. $15.9 m^2 \cdot mol^{-1}$。

68. 水合络合物是八面体，在二甲替甲酰胺溶液中此络合物是四面体。

69. 对 C_4^3 是反对称动作，其余是对称动作。

70. 214pm。

71. 240pm、168pm、275pm。其比值为 $1:1/\sqrt{2}:2/\sqrt{3}$，这是 NaCl 晶格内各相应间隔的比。

72. $8.99 g\cdot cm^{-3}$。

73. $6.04\times10^{23} mol^{-1}$。

74. $5.964 MJ\cdot mol^{-1}$。

75. $-6 kJ\cdot mol^{-1}$。

76. (a) 1.6×10^{-17}, (b) 9.2×10^{-8}。

77. 参阅 7.2.23.1.

78. $r_{I^-}=209pm$, $r_{Tl^+}=155pm$, $r_{Cl^-}=170pm$, $r_{Cs^+}=186pm$。

79. 参阅7.2.18.。

80. 晶格间隙空间太小。

81. MX 会歧化成为 MX_2 和 M，但 MX_2 是热力学稳定的。

82. 阳离子 Li^+、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Ti^{4+} 的大小相似，所以在正电荷及负电荷平衡条件下，它们能彼此置换。

83. (a) $+1533 kJ\cdot mol^{-1}$, (b) $-243 kJ\cdot mol^{-1}$, (c) $-876 kJ\cdot mol^{-1}$。

84. (a) 1.562V, (b) 0.59V, (c) 0.459V。

85. $+6, -2, -1, +6, +2, +2\frac{1}{2}$。

86. +3, +7, +2, +4, +6, +7, 0, +1。

87. (a) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$

    (b) $IO_3^- + 2I^- + 6H^+ + 3Cl^- = 3ICl + 3H_2O$

88. $K=0.32$。

89. +0.13V。

90. −0.83V。

91. 1.30V。

92. 反应为：

    (a) $5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3H_2O + 3I_2$

    (b) $3I_2 + 6S_2O_3^{2-} = 6I^- + 3S_4O_6^{2-}$

    直至全部 IO_3^- 反应完以前$[H^+]$一直很低。$[HCl]=200 mol\cdot m^{-3}$。

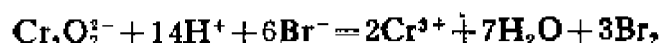
93. 1.52×10^{-2}mol 的 IO_4^- 及 1.31×10^{-2} mol 的 IO_3^-。

94. $x=2$。

95. 参阅表 8.1.。

96. -0.25 V。

97. (a)、(b)、(d)及(e)能被氧化:



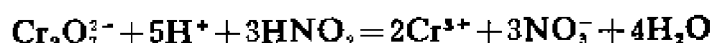
$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6Br^-=2Cr^{3+}+7H_2O+3Br_2$$



$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++3Hg_2^{2+}=2Cr^{3+}+7H_2O+6Hg^{2+}$$



$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++3Cu=2Cr^{3+}+7H_2O+3Cu^{2+}$$

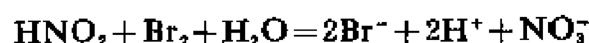


$$Cr_2O_7^{2-}+5H^++3HNO_2=2Cr^{3+}+3NO_3^-+4H_2O$$

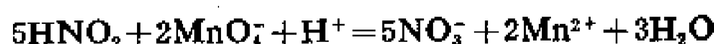
(f)、(g)、(h)能被还原:



$$HNO_2+H_2O_2=H_2O+H^++NO_3^-$$



$$HNO_2+Br_2+H_2O=2Br^-+2H^++NO_3^-$$



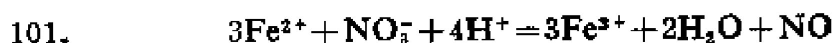
$$5HNO_2+2MnO_4^-+H^+=5NO_3^-+2Mn^{2+}+3H_2O$$

98. Fe^{3+} 将 I^- 氧化成 I_2。

99. 在 pH=0 时 $E^0(As^V/As^{III})>E^0(I_2/I^-)$，但在高的 pH 值时 $E^0(As^V/As^{III})<E^0(I_2/I^-)$。

100. (a) 无反应，(b) 放出氢。

101.



$$3Fe^{2+}+NO_3^-+4H^+=3Fe^{3+}+2H_2O+NO$$

102. (a) Zn，(b) Sn^{2+}，(c) Fe^{2+}。

103. -0.04V。

104. $H_2PO_4^-$、SO_4^{2-}、S^{2-}、$Cr(H_2O)_5OH^{2+}$、$HAsO_4^{2-}$。

105. $C_2H_5NH_3^+$、H_5IO_6、H_3BO_3、VO^{2+}。

106. H_3O^+与 NH_4^+、K^+ 离子的大小相近，所以能产生相似的离子晶格。

107. pH=2.85。

108. pH=7.6。

109. $pK_a=9.0$。

110. pH=8.7。

111. pH=6.9。

112. pK_a 约为 4.8。

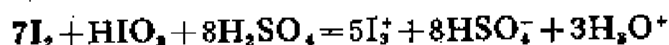
113.



$$HNO_3+2H_2SO_4=NO_2^++2HSO_4^-+H_3O^+$$



$$H_3BO_3+6H_2SO_4=B(HSO_4)_4^-+2HSO_4^-+3H_3O^+$$



$$7I_2+HIO_3+8H_2SO_4=5I_3^++8HSO_4^-+3H_3O^+$$

114. 参阅 9.13。

115. SO_2 电离产生 SO_3^{2-}离子，显然不产生 SO^{2+} 离子。

116. H—I 键比 H—F 键弱。

117. 参阅 10.1.2.，10.3. 和 11.。

118. 参阅 11.1.。

119. 参阅 10.4. 和 11.。

120. 参阅 11.6.、11.7.、11.8.、11.9.。

121. 因水中有较强的氢键。

122. 生成了盐型的$[(NH_3)_2BH_2]^+BH_4^-$，又转变为硼吖嗪。

123. (a) $50.4kJ\cdot mol^{-1}$，(b) $46.2kJ\cdot mol^{-1}$。

124. $NH_3\sim 14kJ\cdot mol^{-1}$，$H_2O\sim 18.5kJ\cdot mol^{-1}$，水中的氢键较强。

125. $5.32MJ\cdot mol^{-1}$。

126. 氦有高的零点能。

127. $A(Xe)=92\ kJ\cdot mol^{-1}$，$Hf(CsXe)=-226\ kJ\cdot mol^{-1}$。

128. 参见 12.6.。

129. $\Delta H_f(XeCl_2)=+82\ kJ\cdot mol^{-1}$。

130. 摩尔组成为 XeF_2 25%、XeF_4 75%。

131. 体心立方堆积这个名词仅适用于只含一种原子的固体。

132. Li^+对水分子有微弱的极化作用。

133. (a) ~280K，(b) CsCl 型，(c)FrO_2，(d)H_2 和 $FrNH_2$，(e)$FrBPh_4$，$FrClO_4$ 及 Fr_2PtCl_6。

134. $\Delta H=+1kJ\cdot mol^{-1}$，平衡态组成为 K47%、Na53%。

135. $\Delta H=-749kJ\cdot mol^{-1}$。

136. 离子体积增大时极化能力减弱。

137. $797GJ\cdot mol^{-1}=8.27MeV$。

138. $A=Pb(NO_3)_2$，$B=Pb$，$C=N_2$，$D=Pb(NO_2)_2$，$E=NO$，$F=PbCl_2$，$G=Mg_3N_2$，$H=Mg(OH)_2$，$J=NH_3$，$K=PbS$，$L=HCl$，$M=S$。

139. $E^0(Mg^{2+}/Mg)=-2.38V$。

140. 按热力学数据计算的晶格能值与玻恩-迈耶按化学式 $Mg^{2+}O^{2-}$ 的计算值是一致的。

141. $\Delta H^0(CaCl)=-154kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta H^0(CaCl_2)=-2946kJ\cdot mol^{-1}$。反应式 $2CaCl=CaCl_2+Ca$ 的 $\Delta H^0=-2638kJ\cdot mol^{-1}$，所以 CaCl 将发生

歧化。

142. 3.3×10^{-6}(为 $BaSO_4$ 质量对水的质量之比)。

143. $90JK^{-1}\cdot mol^{-1}$。

144. (a) $+69kJ\cdot mol^{-1}$, (b) $+216kJ\cdot mol^{-1}$。

145. Be, 1.36; Mg, 1.21; Ca, 1.05; Sr, 1.00; Ba, 0.96。

146. 1850K。

147. 旋光异构现象。

148. 在 B_4H_{10} 分子中存在着 ^{11}B 与(a)BH_2 基的质子、(b) BH 基的质子进行的偶合,但 ^{11}B 与 ^{10}B 的偶合是次要的。

149. BX_3 的挥发性随其分子量的增大而降低,BX_3 是共价型且是单分子的,AlF_3 是离子型物质,而 $AlBr_3$ 及 AlI_3 都是二聚体。

150. 分子是平面(D_{3h})结构,键合电子对的排斥少,而且存在着由F将电子反馈予 B 的趋势。

151. 胺—BF_3 中 B 是四配位,胺中N给出电子。

152. BBr_3 中的 B 比 BF_3 中 B 更缺乏电子。

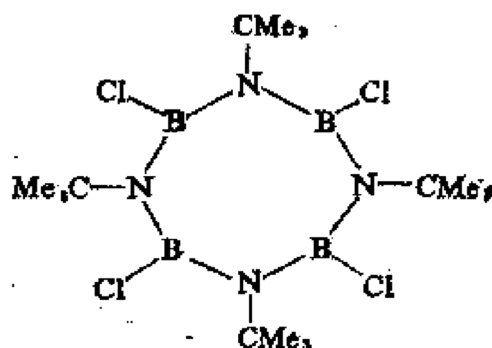
153. 在 2.6 一二甲基与 BMe_3 间存在着位阻。

154. BH_3 中 B 比 BMe_3 中 B 更缺乏电子。

155. 氟的位阻因素最小,所以能显出最大的配位数。

156. AlF_3 是离子型的,HF 并不能生成很多 F^- 离子,NaF 能与 AlF_3 生成 Na_3AlF_6。

157.



158. $E(B—N)=447kJ\cdot mol^{-1}$。

159. 三甲基铝分子具有瞬变性(参阅 18.2.5.)。

160. 它含 In^{III} 和 In^{I} 而不含 In^{II}。

161. (a) $+1.25V$, (b) $K=10^{-36}$。

162. 参阅 4.2.8.2.。

163. $0.156MeV \equiv 15GJ \cdot mol^{-1}$。

164. 1100 年。

165. Si 原子有 d 轨道，可以利用它来增加配位数。

166. Si—N 的 $d\pi-p\pi$ 键消除了三角锥形并且没有孤对电子。

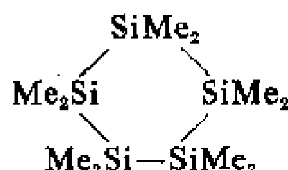
167. 石墨为 sp^2 杂化形成的层状结构，金刚石为 sp^3 杂化形成的四面体结构。

168. 在自由的 CO_2 分子中 C═O 键为 $p\pi-p\pi$ 键合。SiO_2 的结构由四面体 SiO_4 单元交联而成。

169. 这干燥过程不是一个化学变化而是一个物理的吸收作用。

170. 参阅 19 章。

171. A＝



$B = Br(SiMe_2)_5Br$, $C = Me(SiMe_2)_7Me$。

172. NO 作为一个三电子给予体。

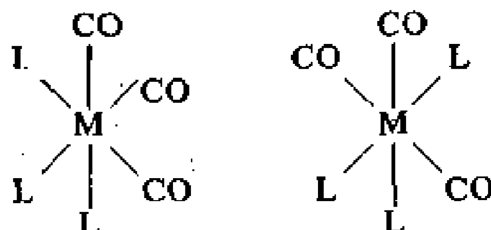
173. 在 $Mo(CO)_6$ 中的 CO 基团全是在端位。NH_3 是电子给予体，提供电子给 Mo 作为向 CO 的π^* 轨道反馈时的电子。pH_3 是比 NH_3 弱的电子给予体。

174. 金属正电荷数越多，反馈给 CO的π^* 轨道作用越弱。

175. 第一个是反式，，第二个是顺式。

176. (a) 2, (b) 3。

177.



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{CO}	3	0	1

$A_1 + E$ 为拉曼和红外活性的

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{CO}	3	1	3	1

$2A_1 + B_1$ 为拉曼和红外活性的

178. 动力学的稳定性胜过热力学的稳定性。

179. 参阅 18.2.5.。

180. 参阅 18.3.2.。

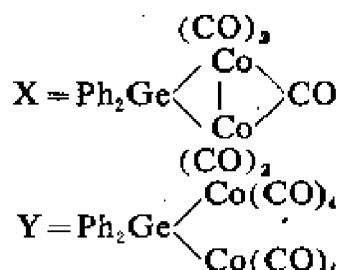
181. 在 Si—O—Si 中有 $d\pi$—$p\pi$ 键的相互作用，而在 Ge—O—Ge 中没有这种键的作用。

182. 同族往下氧化态(II)越重要。见 19.1.。

183. E(Ge—Ge)＝342kJ·mol^{-1}。内在的键能＝467kJ·mol^{-1}。

184. －0.136V。

185.



186. 在 NO_2^+ 中N上没有剩余的电子，在 NO_2 的 N 上有一个剩余电子(ONO＝132°)而在 NO_2^- 的N上则有两个剩余电子(ONO＝115°)。

187. 在 N_2 中键级是 3，但是在 NO 中键级仅是 2.5，在它的 π^* 键中有一个较易移去的电子。

188. 1876cm^{-1} 与 NO 键级 2.5 符合。2200cm^{-1} 与 NO^+ 键级 3 相符合。

189. BN 与 C_2 是等电子的。其单元结构是 B 与 N 或 P 交替排列而成的环，其中 B 原子以简单的 sp^2 杂化而形成 120° 角。层间的距离比环内原子间的距离大。

190. $x=2, y=1$, $2Ti^{3+}+NH_3OH^++2H^+=2Ti^{4+}+NH_4^++H_2O$。

191. 在 NO_3^- 中氧是 3 配位于N，并且是平面结构，这给 NO_3^- 的 $p\pi$—$p\pi$ 键起着稳定作用。因第 3 周期元素可以产生 d_π—p_π 键，所以存在 PO_4^{3-} 四面体。

192. 电负性很大的 F 在 NF_3 的三角锥形分子中处于支配地位，因此 NF_3 没有给予体的性质。

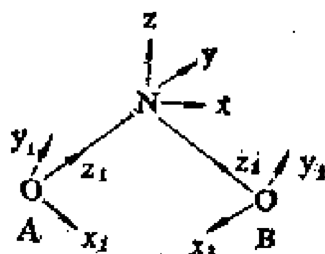
193. 根据电负性得知它们的极化作用为：P^+—Cl^- 和 N^-—Cl^+。

194. 由于孤对电子和成键电子对的排斥作用使 NH_3 分子中角度接近于四面体的角度。因为 N—F 键的电子比较靠近 F 彼此排斥作用较小，所以在 NF_3 中孤对电子的影响较大。在 PH_3 中角度接近 90° 表示 p 轨道

的贡献大。

195. 参阅 20.10.4.5.。

196.



按照 NO_2 分子中点群(C_{2v})的对称动作，来分析N的原子轨道(2s、$2p_x$、$2p_y$, $2p_z$)与两个氧原子核的线性组合间如何进行变换：

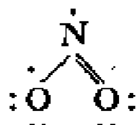
C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	
B_2	1	−1	−1	1	
N_{2s}	1	1	1	1	A_1
N_{2p_x}	1	−1	1	−1	B_1
N_{2p_y}	1	−1	−1	1	B_2
N_{2p_z}	1	1	1	1	A_1
$O(2s_A+2s_B)$	1	1	1	1	A_1
$O(2s_A-2s_B)$	1	−1	1	−1	B_1
$O(2p_{x_A}+2p_{x_B})$	1	−1	1	−1	B_1
$O(2p_{x_A}-2p_{x_B})$	1	1	1	1	A_1
$O(2p_{y_A}+2p_{y_B})$	1	−1	−1	1	B_2
$O(2p_{y_A}-2p_{y_B})$	1	1	−1	−1	A_2
$O(2p_{z_A}+2p_{z_B})$	1	1	1	1	A_1
$O(2p_{z_A}-2p_{z_B})$	1	−1	1	−1	B_1

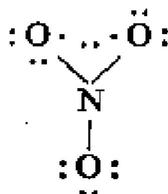
很明显，N的四个原子轨道能够与具有相似对称性的氧原子核的四个线性组合进行结合。这八个成键的分子轨道与 A_2 非键轨道共包含 17 个电子，而空下三个反键的分子轨道。各种组合可用上面的变换

(如 4.1.1,7. 节)来说明。

197. 在 NF_3 中电负性大的氟使分布在N原子周围的电荷得到平衡，致使分子的偶极矩仅为 0.2D，对于 NH_3 偶极矩为 1.5D。它意味着 N—H 键的极性是反向的。与 NF_3 不同，NCl_3 是吸热的。

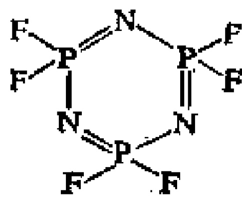
198. 用林内特不成对结构，例如 NO_2 有 17 个电子。

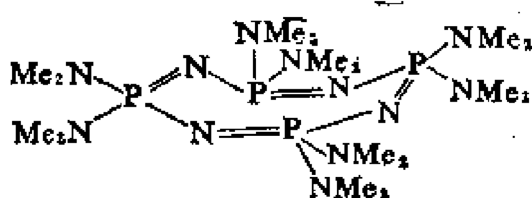


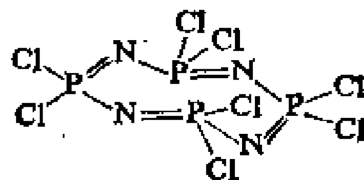


199. 参阅 20.4.2.。

200.







船式　　　　　　　　椅式

用定域双键以明确价的情况来说明上述结构。然而在每个特定的环上的每个 P—N 键有相同的长度，键长的数值反映出 $d_\pi—p_\pi$ 键的相对强度。

201. 环三膦三氮烯中的环是平面的，环四膦四氮烯中的环不是平面的。

202. 参阅第四章中这些名词的基本定义。

203. 为了让一个酸电离不仅需要使元素带负电，而且也需要使它和氢之间的键断裂。

204. 因为 S—F 键的强度大，S 的配位数饱和，同时 SF_6 分子没有极性。

205. Te 的配位数可达 8，因此试剂能按这种方式与它结合，而 S 的配位数最大为 6。

206. 在 $S_2O_3^{2-}$ 离子中两个 S 原子之间没有发生交换。

207. 参阅 22 章，但需注意其结构单元是 O_2 和 S_8。

208. 与习题 196 相似。SO_3 是属于 D_{3h} 点群的平面分子。

209. $S_4N_4 \longrightarrow S_4N_4^- \longrightarrow S_4N_4^{2-} \longrightarrow S_4N_4^{3-} \longrightarrow S_4N_4^{4-}$。

210. (a) $2SO_2+S_2Cl_2+2H_2O \Longrightarrow S_4O_6^{2-}+2Cl^-+4H^+$

(b) $2S_4O_6^{2-}+7IO_3^-+7HCl+3H^+ \Longrightarrow 7ICl+8HSO_4^-+H_2O$

211. 与氧原子相结合的金属原子随着其 e_g 轨道的占有它的有效核电荷逐渐增加。

212. 参阅 23 章。

213. n-型 ZnO 和 WO_3；p 型 NiO 和 Co_3O_4；绝缘体 MgO 和 Al_2O_3。

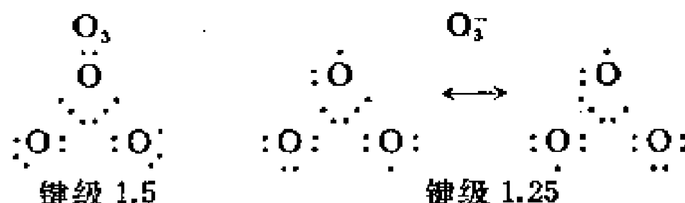
214. 许多过氧化物包含一些超氧离子(O_2^-)，它们是顺磁性的(即有一个未成对的电子)。

215. 稳定性与金属的电正性有关。最大的金属离子极化氧阴离子的能力最小。

216.
$$H_2O_2+2H^++2e \longrightarrow 2H_2O$$
$$HO_2^-+H_2O+2e \longrightarrow 3OH^-$$
$$H_2O_2 \longrightarrow O_2+2H^++2e$$

最后一式只有遇到很强的氧化剂如 MnO_4^- 时，才能发生。

217. 与习题 196 相似。O_3 属于 C_{2v} 对称类型。林内特结构将是：



218. 这个能量为大的晶格能所补偿。

219. 参阅 23 章。

220. 氟原子较小，它们未成键的电子之间的排斥作用使 F_2 分子具有小的离解能。

221. 估计未成对电子的存在将导致进一步反应。

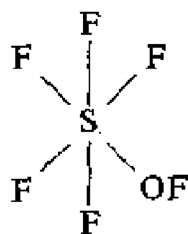
222. 在极性溶剂中棕色是由于形成 I_2……溶剂型“电荷转移”络合物。而在非极性溶剂中表明没有这种相互作用。

223.
$$2BrF_3 \rightleftharpoons [BrF_2]^+[BrF_4]^-$$
$$[BrF_2]_2^+[SnF_6]^{2-}+2KBrF_4 \longrightarrow K_2SnF_6+4BrF_3$$

224. 参阅 25.5.。

225. $A=BrO_2$, $B=BrO_2F$, $C=BrF_3$, $D=KBrF_4$。

226.



227. $(CF_3)_2N—S—CF_3$。

228. M=Sn, A=$SnCl_4$, B=$SnCl_2$, C=$SnPh_4$, D=$SnPh_2Cl_2$, E=SnS, F=$(NH_4)_4SnS_2$。

229. 一个五重峰，相对强度为：1:4:6:4:1 和一个双重峰，相对强度为：32:32。

230. 因为F原子吸引了N原子的电子使它成为弱的电子给予体。

231. 增加了键的离子性。

232. $[ClO^-]=375mol\cdot m^{-3}$, $[ClO_3^-]=235mol\cdot m^{-3}$, $[Cl^-]=190mol\cdot m^{-3}$。

233. $$2(SCN)_2+8OH^- \longrightarrow 3SCN^-+CN^-+SO_4^{2-}+4H_2O$$

与下列反应类似：



$$X_2+2OH^- \longrightarrow X^-+XO^-+H_2O$$



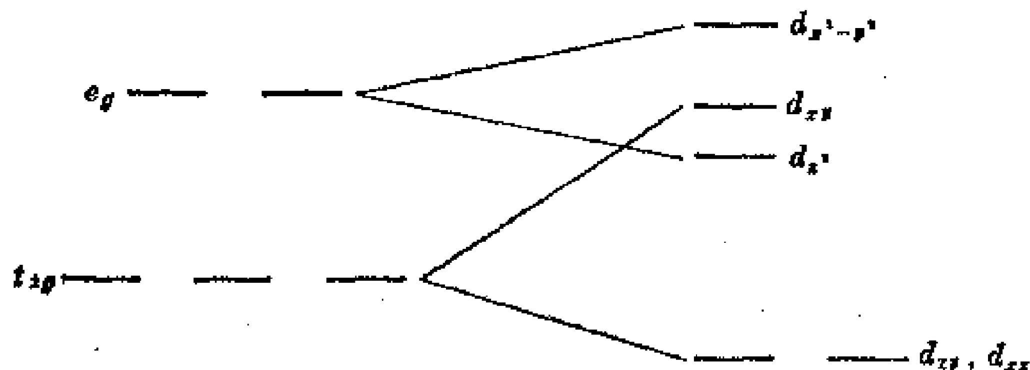
$$3XO^- \longrightarrow 2X^-+XO_3^-$$



$$4XO_3^- \longrightarrow X^-+3XO_4^-$$

234. (a) $+456kJ\cdot mol^{-1}$, (b) $-374kJ\cdot mol^{-1}$, (c) $-404kJ\cdot mol^{-1}$。FeF_2 和 FeF_3 都是热稳定的。MgF_2 是稳定的但 MgF 不稳定容易歧化。

235. 从一个具有 O_h 对称性的 ML_6 络合物中去掉一个配位体时的效果来考虑，则原来d轨道能级分裂图的简并性应有所降低：



236. 应考虑半径、氧化态、磁的和光谱的性质、结构差异等。见有关章。

237. 连接到氮原子上的甲基造成配位作用的位阻。

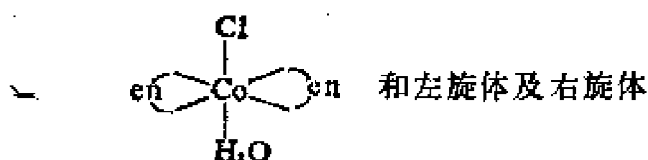
238. 稳定性随着离子半径的倒数(欧文-威廉斯系列)而变化。

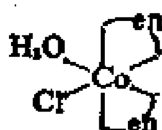
239. Cl 被 H_2O 从配位层中取代了出来。

240. $CaOX \rightleftharpoons Ca^{2+}+OX^{2-}$ 当 Ca^{2+} 成为可溶性 $Caedta^{2-}$ 离子而除去时，上述平衡向右移动。

241. (a)$5.90\mu_B$，(b) $2.83\mu_B$，(c) $3.88\mu_B$。

242. $[CoClH_2Oen_2]Cl_2$，





243. $0.0116m^2 \cdot mol^{-1}$。

244. $p\beta_2=18.5$。

245. 配位平面上的极化位置被乙基遮盖住，它就阻碍了亲核试剂的进攻。

246. 参阅 19.13.2.。

247. (a) 两者都是八面体结构和低自旋型。(b) 两者都是八面体结构但氧化作用使高自旋络合物转变为低自旋。

248. 参阅 29.7.1.。

249. (a) 稳定(d^3)，(b) 不稳定(d^2)，(c)不稳定(d^5)，(d)稳定(低自旋d^6)，(e) 不稳定(高自旋 d^6)，(f)稳定(d^8)。

250. Cl 作为桥联原子

251. 在某一阶段形成了结构为$(O_2Cl-O-SO_2)^-$的活化内层络合物。

252. 他们分别是 $L=0$ 的f^0，f^7，和 f^{14} 离子。

253. Mn^{2+} 两个数值各相应于 d^5(高自旋) 和 d^5(低自旋)。在 Sm^{3+} 中有强的 L—S 偶合。

254. ${}^{205}_{81}Tl+{}^{1}_{1}H \longrightarrow 2\,{}^{103}_{41}Nb$。产物将放射 β^-线进行衰变。

255. 两个都是顺式异构体。

256. 有八条距离大致相等强度相同的谱线。

257. $x=2$ 和 $y=2$。

258. b, d, f, g 和 $j=1$；a, c 和 $k=2$；l 和 $h=5$。$[V]=86.9mol \cdot m^{-3}$。氧化态$=+2$。

259. 都含有金属原子簇的离子(参阅 34.4.)。

260. $A=H_2MoCl_{14} \cdot 8H_2O$，$B=Mo_6Cl_8(OH)_4$。Cl 在络离子中被 OH^-

替换。

261. A 是 $K_3Cr_2Cl_9$。阴离子 $Cr_2Cl_9^{3-}$ 是由两个 $CrCl_6$ 八面体共有一个面所构成。

262. A=CO　　　B= ⬡CH_2—$Mo(CO)_3$

C=


263. Cr^I 处于低自旋的 d^5 状态。

264. 由于连接在金属原子上的强电负性基团的增加，使金属对CO配位体的 π^* 键的反馈作用逐渐降低。

265. A= Mn(CO)(NO)(NO)(NO)（Mn 上连接一个 CO 和三个 NO）　　B=Ph_3P—$Mn(NO)_3$

266. $$3MnO_4^{2-}+2CO_2 = 2MnO_4^-+MnO_2+2CO_3^{2-}$$

267. Mn^{III}。



$$MnO_4^-+4Mn^{2+}+8H^+ = 5Mn^{3+}+4H_2O$$

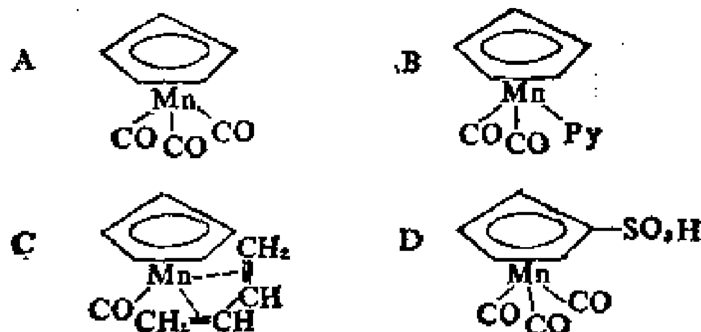
268. 有一个 Mn—Re 键并在每个金属原子上连接有 5 个羰基。

269. (A)$CH_2=CH-CH_2Mn(CO)_5$，(B) (π-allyl)$Mn(CO)_4$。

270. 在羰基化合物中 Re—Re 键的键级大约为 1，并且 CO 基彼此尽可能处于距离较远的平衡位置。在阴离子中 Re—Re 键的键级约为 4(1σ键，2π 键和 1δ 键)。δ 键造成重叠结构。

271. 此化合物是 $Ph_3PH^+(Re_3Br_{10})^-$。

272.



273. 这化合物有两个 P 原子和两个 Cl 原子围绕 Ni 呈四面体排布。

274. 74%Fe 和 26%Fe_2O_3。

275. $CoCr_2O_4$ 是常式尖晶石型结构，$CoFe_2O_4$ 是反式尖晶石型结构。

276. 平面的 $Ni(diars)_2^{2+}$ 离子氧化成八面体的 $[NiCl_2(diars)_2]^+$ 并进一步氧化成八面体的 $[NiCl_2(diars)_2]^{2+}$ 离子。最后的离子是抗磁性的。

277. 说明轨道对磁矩的贡献是可变的。

278. d和l型含有顺式 $[CoCl_2en_2]^+$ 离子，非旋光体含有反式 $[CoCl_2en_2]^+$ 离子。

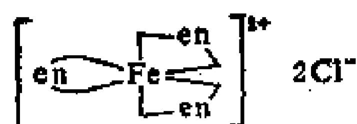
279. (a) 低自旋的 d^6，但是带一个不同的配位体。(b) 高自旋的 d^6。围绕两个铁核有一个场强梯度。

280. 形成了热力学稳定的 FeF_6^{3-} 离子。

281. 参阅 8.6.。

282. 分子具有三角双锥体的结构。

283.

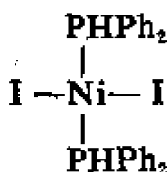


284. 在八面体场中 d^6 型的 Fe^{2+} 离子具有配位场的稳定性。

285. M＝Fe，　A＝$Fe(OH)_2$，　B＝$Fe(OH)_3$，　C＝Fe_2O_3，　D＝Fe_3O_4，E＝$FeCl_3$，F＝Na_2FeO_4，G＝$BaFeO_4$。

286. 红的化合物是 $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$，溴化硫酸根五氨络钴(III)。紫色的是 $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ 硫酸一溴五氨络钴(III)。

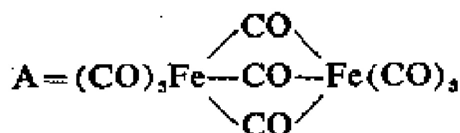
287.



288. A＝$HCo(CO)_4$，B＝$Co_2(CO)_8$，C＝CO，D＝$LiCo_3(CO)_{10}$。

289. (a)N，(b)$2N$，(c)27pm。

290.

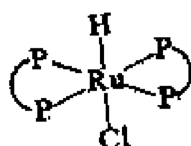




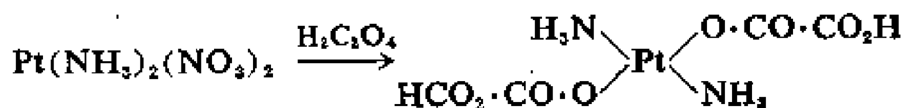
291. A＝$(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)$，　B＝$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$。

292. $A=(C_{14}H_{23}P)_3OsCl_3$,　$B=(C_{14}H_{23}P)_2OsCl_4$。

293.



294. α是顺式 $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$

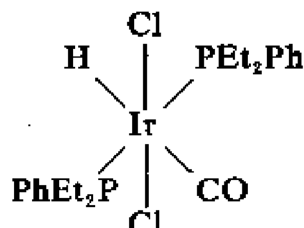


β是反式

$$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2 \xrightarrow{H_2C_2O_4} \text{trans-}(H_3N)(HCO_2\cdot CO\cdot O)Pt(O\cdot CO\cdot CO_2H)(NH_3)$$

用测量偶极矩的方法。

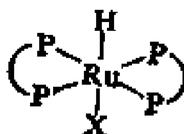
295.



296. $A=(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$,　$B=[Ph_3PIr(CO)_3]^-$,

$C=Ph_3PIr(CO)_3Sn(Me)_2Ir(CO)_3PPh_3$。

297.



具有最强反位定向能力的配位体对它对面的 Ru—H 键具有最大的削弱作用。

298. 0.193(为 $w(CuSO_4)/w(H_2O)$)。

299. Ag^+ 趋于形成线型络合物。因此 5 员环是具有张力的。

300. 强酸的条件。

301. 参阅 38.10.。

302. 2.8×10^{-12}。

303. 参阅 23.6.1.。

304. 有 CdS 沉淀。

305. 在 pH 为 0 时没有沉淀。在 pH 为 2 时即有沉淀生成。

附　录 I

化学上某些重要对称群的特征标表

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2 z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	xz, yz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	

C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	T_z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y	xz, yz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\epsilon=\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	T_z, R_z	x^2+y^2, z^2
	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}\right\}$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	T_z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	xz, yz

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\epsilon=\exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	T_z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^2\\\epsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^{2*}\\\epsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}\right\}$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\epsilon^2\\\epsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\epsilon^{2*}\\\epsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\epsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	T_z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon^*\\-\epsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon\\-\epsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}\right\}$	(T_x, T_y), (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}-\epsilon^*\\-\epsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon\\-\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon^*\\-\epsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\epsilon\\-\epsilon^*\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)

C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	T_z	x_2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

C_{nh} 群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	T_z,	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\epsilon=\exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	1 1	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	(T_x, T_y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	T_z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	-1 -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	1 1	i $-$i	-1 -1	$-$i i	1 1	i $-$i	-1 -1	$-$i i	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1 1	i $-$i	-1 -1	$-$i i	-1 -1	$-$i i	1 1	i $-$i	(T_x, T_y)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\epsilon=\exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	1	ϵ	ϵ^2	ϵ^{2*}	ϵ^*	1	ϵ	ϵ^2	ϵ^{2*}	ϵ^*	(T_x, T_y)	
	1	ϵ^*	ϵ^{2*}	ϵ^2	ϵ	1	ϵ^*	ϵ^{2*}	ϵ^2	ϵ		
E_2'	1	ϵ^2	ϵ^*	ϵ	ϵ^{2*}	1	ϵ^2	ϵ^*	ϵ	ϵ^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ϵ^{2*}	ϵ	ϵ^*	ϵ^2	1	ϵ^{2*}	ϵ	ϵ^*	ϵ^2		
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z	
E_1''	1	ϵ	ϵ^2	ϵ^{2*}	ϵ^*	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^2$	$-\epsilon^{2*}$	$-\epsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ϵ^*	ϵ^{2*}	ϵ^2	ϵ	-1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^{2*}$	$-\epsilon^2$	$-\epsilon$		
E_2''	1	ϵ^2	ϵ^*	ϵ	ϵ^{2*}	-1	$-\epsilon^2$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	$-\epsilon^{2*}$		
	1	ϵ^{2*}	ϵ	ϵ^*	ϵ^2	-1	$-\epsilon^{2*}$	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\epsilon=\exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_{1g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ϵ ϵ^*	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	−1 −1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	ϵ^* ϵ	1 1	ϵ ϵ^*	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	−1 −1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	ϵ^* ϵ }	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	1 1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	1 1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	1 1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$ }		(x^2-y^2, xy)
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	T_z	
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ϵ ϵ^*	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	−1 −1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	ϵ^* ϵ	−1 −1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	ϵ^* ϵ	1 1	ϵ ϵ^*	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$ }	(T_x, T_y)	
E_{2u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	1 1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	−1 −1	ϵ^* ϵ	ϵ ϵ^*	−1 −1	ϵ^* ϵ	ϵ ϵ^* }		

D_n 群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	T_z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	T_y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	T_x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	T_z, R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	T_z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	T_z, R_z	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	T_z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

D_{nh} 群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	−1	−1	−1	−1	1	−1	1	T_y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	T_x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(T_x, T_y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1		
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(T_x, T_y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E'_1	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(T_x, T_y)	
E'_2	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A''_2	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	T_z	
E''_1	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos144°	−2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	T_z	xy
E	2	0	−2	0	0	(T_x, T_y), (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(T_x, T_y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	T_z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(T_x, T_y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	T_z	
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	T_z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(T_x, T_y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

S_n群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	T_z	x^2-y^2, xy
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\Big\}$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\epsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}\Big\}$	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	T_z	
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon\\-\epsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\epsilon^*\\-\epsilon\end{matrix}\Big\}$	(T_x, T_y)	

线型分子的$C_{\infty v}$和$D_{\infty h}$群

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\Phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1\equiv\Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	T_z	x^2+y^2, z^2
$A_2\equiv\Sigma^-$	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
$E_1\equiv\Pi$	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2\equiv\Delta$	2	$2\cos2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3\equiv\Phi$	2	$2\cos3\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	…	∞C_2		
$A_{1g}\equiv\Sigma_g^+$	1	1	…	1	1	1	…	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2g}\equiv\Sigma_g^-$	1	1	…	−1	1	1	…	1	R_z	
$E_{1g}\equiv\Pi_g$	2	$2\cos\Phi$	…	0	2	$-2\cos\Phi$	…	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g}\equiv\Delta_g$	2	$2\cos2\Phi$	…	0	2	$2\cos2\Phi$	…	0		(x^2-y^2, xy)
…	…	…	…	…	…	…	…	…		
$A_{1u}\equiv\Sigma_u^+$	1	1	…	1	−1	−1	…	−1	T_z	
$A_{2u}\equiv\Sigma_u^-$	1	1	…	−1	−1	−1	…	1		
$E_{1u}\equiv\Pi_u$	2	$2\cos\Phi$	…	0	−2	$2\cos\Phi$	…	0	(T_x, T_y)	
$E_{2u}\equiv\Delta_u$	2	$2\cos2\Phi$	…	0	−2	$-2\cos2\Phi$	…	0		
…	…	…	…	…	…	…	…	…		

立方群

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(T_x, T_y, T_z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

二十面体群

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2$ $x^2-y^2, xy,$ $xz, yz)$
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0		
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1		

附 录 II

一些物理常数

物理常数	符号	值	
		数量	单位
真空中光速	c	2.997 945 0 $\times 10^{8}$	$m\cdot s^{-1}$
真空中磁导率	μ_0	$4\pi\times 10^{7}$	$kg\cdot m\cdot s^{-2}A^{-2}$(或$H\cdot m^{-1}$)
真空中电容率	$\epsilon_0=\mu_0^{-1}c^{-2}$	8.854 187 8 $\times 10^{-12}$	$kg^{-1}m^{-3}\cdot s^{4}\cdot A^{2}$(或$F\cdot m^{-1}$)
统一原子质量常数	$m_u=m(^{12}C)/12$	1.660 565 $\times 10^{-27}$	kg
质子静质量	m_p	1.672 648 $\times 10^{-27}$	kg
中子静质量	m_n	1.674 954 $\times 10^{-27}$	kg
电子静质量	m_e	9.109 534 $\times 10^{-31}$	kg
质子电荷	e	1.602 189 2 $\times 10^{-19}$	C
波尔兹曼常数	k	1.380 662 $\times 10^{-23}$	$J\cdot K^{-1}$
普朗克常数	h	6.626 176 $\times 10^{-34}$	$J\cdot s$
里德堡常数	$R_\infty=m_e e^4/8\epsilon_0^2h^3c$	1.097 373 18 $\times 10^{7}$	m^{-1}
波尔磁子	$\mu_B=eh/4\pi m_e$	9.274 078 $\times 10^{-24}$	$A\cdot m^2$(或$J\cdot T^{-1}$)
阿伏加德罗常数	N_A	6.022 045 $\times 10^{23}$	mol^{-1}
气体常数	R	8.314 41	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
法拉第常数	F	9.648 456 $\times 10^{4}$	$C\cdot mol^{-1}$

附 录 III

元素

Z	名称		符号	A_r
1	氢	hydrogen	H	1.008
2	氦	helium	He	4.002 60
3	锂	lithium	Li	6.94
4	铍	berylium	Be	9.012 18
5	硼	boron	B	10.81
6	碳	carbon	C	12.011
7	氮	nitrogen	N	14.006 7
8	氧	oxygen	O	15.999
9	氟	fluorine	F	18.998 4
10	氖	neon	Ne	20.17
11	钠	sodium	Na	22.989 8
12	镁	magnesium	Mg	24.305
13	铝	aluminium	Al	26.981 5
14	硅	silicon	Si	28.08
15	磷	phosphorus	P	30.973 8
16	硫	sulphur	S	32..6
17	氯	chlorine	Cl	35.453
18	氩	argon	Ar	39.94
19	钾	potassium	K	39.10
20	钙	calcium	Ca	40.08
21	钪	scandium	Sc	44.955 9
22	钛	titanium	Ti	47.9
23	钒	vanadium	V	50.941
24	铬	chromium	Cr	51.996
25	锰	manganese	Mn	54.9380
26	铁	iron	Fe	55.84
27	钴	cobalt	Co	58.933 2
28	镍	nickel	Ni	58.7
29	铜	copper	Cu	63.54
30	锌	zinc	Zn	65.3
31	镓	gallium	Ga	69.72
32	锗	germanium	Ge	72.5
33	砷	arsenic	As	74.921 6
34	硒	selenium	Se	78.9

元素(续)

Z	名称		符号	A_r
35	溴	bromine	Br	79.904
36	氪	krypton	Kr	83.80
37	铷	rubidium	Rb	85.467
38	锶	strontium	Sr	87.62
39	钇	yttrium	Y	88.905 9
40	锆	zirconium	Zr	91.22
41	铌	niobium	Nb	92.906 4
42	钼	molybdenum	Mo	95.9
43	锝	technetium	Tc	98.906 2
44	钌	ruthenium	Ru	101.0
45	铑	rhodium	Rh	102.905 5
46	钯	palladium	Pd	106.4
47	银	silver	Ag	107.868
48	镉	cadmium	Cd	112.40
49	铟	indium	In	114.82
50	锡	tin	Sn	118.6
51	锑	antimony	Sb	121.7
52	碲	tellurium	Te	127.6
53	碘	iodine	I	126.904 5
54	氙	xenon	Xe	131.30
55	铯	caesium	Cs	132.905 5
56	钡	barium	Ba	137.3
57	镧	lanthanum	La	138.905
58	铈	cerium	Ce	140.12
59	镨	praseodymium	Pr	140.907 7
60	钕	neodymium	Nd	144.2
61	钷	promethium	Pm	—
62	钐	samarium	Sm	150.4
63	铕	europium	Eu	151.96
64	钆	gadolinium	Gd	157.2
65	铽	terbium	Tb	158.925 4
66	镝	dysprosium	Dy	162.5
67	钬	holmium	Ho	164.930 3
68	铒	erbium	Er	167.2
69	铥	thulium	Tm	168.934 2

元素(续)

Z	名称		符号	A_r
70	镱	ytterbium	Yb	173.0
71	镥	lutetium	Lu	174.97
72	铪	hafnium	Hf	178.4
73	钽	tantalum	Ta	180.947
74	钨	tungsten	W	183.8
75	铼	rhenium	Re	186.2
76	锇	osmium	Os	190.2
77	铱	iridium	Ir	192.2
78	铂	platinum	Pt	195.0
79	金	gold	Au	196.966 5
80	汞	mercury	Hg	200.5
81	铊	thallium	Tl	204.3
82	铅	lead	Pb	207.2
83	铋	bismuth	Bi	208.980 6
84	钋	polonium	Po	—
85	砹	astatine	At	—
86	氡	radon	Rn	—
87	钫	francium	Fr	—
88	镭	radium	Ra	226.025 4
89	锕	actinium	Ac	—
90	钍	thorium	Th	232.038 1
91	镤	protactinium	Pa	231.035 9
92	铀	uranium	U	238.029
93	镎	neptunium	Np	237.048 2
94	钚	plutonium	Pu	—
95	镅	americium	Am	—
96	锔	curium	Cm	—
97	锫	berkelium	Bk	—
98	锎	californium	Cf	—
99	锿	einsteinium	Es	—
100	镄	fermium	Fm	—
101	钔	mendelevium	Md	—
102	锘	nobelium	No	—
103	铹	lawrencium	Lr	—
104	-	rutherfordium	Rf	—

附 录 IV

四位对数表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均差 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13

30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均差 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	9293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	5360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

索　　引

二　　划

三　　划

四　　划

五　划

六 划

七 划

八　划

九　划

十 划

十 一 划

十 二 划

十 四 划

十 五 划

十 六 划

十 七 划

十 八 划